

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

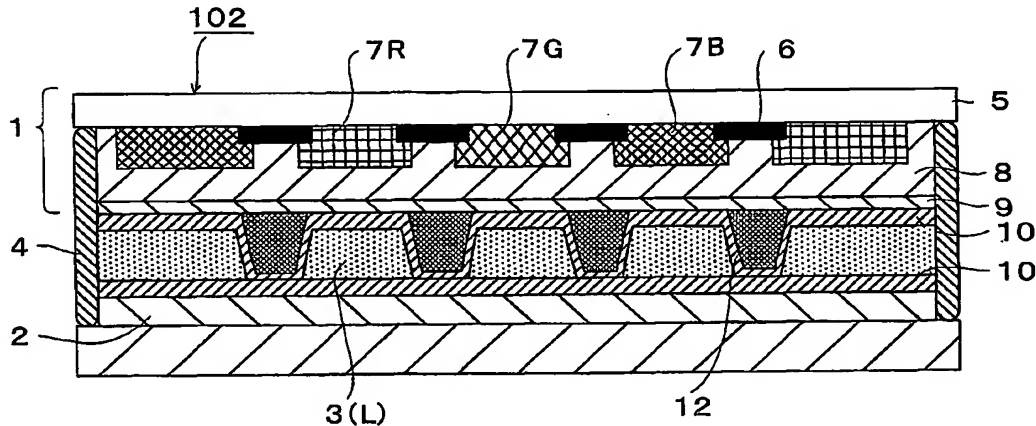
(10) 国際公開番号  
WO 2004/086145 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/038, 7/027, (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- G02B 5/20, G02F 1/1335
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/004001
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 24 日 (24.03.2004) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 林 慎二 (HAYASHI, Shinji) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 瀬賀 俊介 (SEGA, Shunsuke) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 田口 裕務 (TAGUCHI, Hiromu) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社高分子材料研究所内 Aichi (JP). 長谷川 三高 (HASEGAWA, Mitsutaka) [JP/JP]; 〒4550027 愛知県名古屋市港区船
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |               |                              |    |
|---------------|------------------------------|----|
| 特願2003-080943 | 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) | JP |
| 特願2003-080961 | 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) | JP |
| 特願2003-080977 | 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) | JP |
| 特願2003-080991 | 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003) | JP |

[続葉有]

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE PATTERN-FORMING CURABLE RESIN COMPOSITION, COLOR FILTER, SUBSTRATE FOR LIQUID CRYSTALLINE PANEL, AND LIQUID CRYSTALLINE PANEL

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物、カラーフィルター、液晶パネル用基板、及び、液晶パネル



(57) Abstract: A curable resin composition, characterized in that it comprises (a) a copolymer having a molecular structure wherein a constitutional unit having an acidic functional group and a constitutional unit having a photocurable functional group are connected, (b) a photopolymerization initiator having a tertiary amine structure and (c) a photocurable compound having one or more acidic functional groups and three or more photocurable functional groups; a substrate for a liquid crystalline panel having a protective layer for covering a coloring layer or a spacer for a liquid crystalline layer which is formed by using said curable resin composition; and a liquid crystalline panel using said substrate. The resin composition exhibits high exposure sensitivity and good developing properties and capable of forming a precise and accurate pattern, the substrate is reduced in the inconsistencies in color or contrast, and the panel exhibits excellent quality of display.

(57) 要約: 露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成し得る硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層

[続葉有]



見町 1 番地の 1 東亜合成株式会社高分子材料研究  
所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外(KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号  
オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内  
Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,  
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が  
可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,  
KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ない液晶パネル用基板、及び、当該液晶パネル用  
基板を用いた表示品質に優れた液晶パネルを提供する。本発明の硬化性樹脂組成物は、少なくとも、酸性官能基を  
備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体 (a) と、3 級アミン  
構造を有する光重合開始剤 (b) と、1 つ以上の酸性官能基と 3 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物  
(c) を含有することを特徴とする。

## 明 細 書

## 発明の名称

硬化性樹脂組成物、感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物、カラーフィルター、液晶パネル用基板、及び、液晶パネル

5

## 技術分野

本発明は、露光感度が高く現像性が良好な硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層、着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラ  
10 あるいはコントラストムラの少ないカラーフィルター、均一なセルギャップを維持し得る液晶パネル用基板、及び、当該カラーフィルター又は液晶パネル用基板を用いた表示品質に優れた液晶パネルに関する。

## 背景技術

15

液晶パネルは、表示側基板（前面側基板）と液晶駆動側基板（背面側基板）とを対向させ、両者の間に液晶化合物を封入して薄い液晶層を形成し、液晶駆動側基板により液晶層内の液晶配列を電氣的に制御して表示側基板の透過光又は反射光の量を選択的に変化させることによって表示を行う。

20 液晶パネルには、スタティック駆動方式、単純マトリックス方式、アクティブマトリックス方式など種々の駆動方式があるが、近年、パーソナルコンピューターや携帯情報端末などのフラットディスプレイとして、アクティブマトリックス方式又は単純マトリックス方式の液晶パネルを用いたカラー液晶表示装置が急速に普及してきている。

図1は、アクティブマトリックス方式の液晶パネルの一構成例である。液晶パネル10  
25 1は、表示側基板であるカラーフィルター1と液晶駆動側基板であるTFTアレイ基板2

とを対向させて1～10 $\mu$ m程度の間隙部3を設け、当該間隙部3内に液晶Lを充填し、その周囲をシール材4で密封した構造をとっている。カラーフィルター1は、透明基板5上に、画素間の境界部を遮光するために所定のパターンに形成されたブラックマトリックス層6と、各画素を形成するために複数の色（通常、赤（R）、緑（G）、青（B）の3  
5 原色）を所定順序に配列した着色層7又は最近ではホログラムを利用した着色層と、保護膜8と、透明電極膜9とが、透明基板に近い側からこの順に積層された構造をとっている。一方、TFTアレイ基板2は、透明基板上にTFT素子を配列し、透明電極膜を設けた構造をとっている（図示せず）。また、カラーフィルター1及びこれと対向するTFTアレイ基板2の内面側には配向膜10が設けられる。さらに間隙部3には、カラーフィルター  
10 1と電極基板2の間のセルギャップを一定且つ均一に維持するために、スペーサーとしてガラス、アルミナ又はプラスチック等からなる一定サイズの球状又は棒状粒子11が分散されている。そして、各色に着色された画素それぞれ又はカラーフィルターの背後にある液晶層の光透過率を制御することによってカラー画像が得られる。

カラーフィルターに形成される保護膜8は、カラーフィルターに着色層が設けられる場  
15 合には着色層の保護とカラーフィルターの平坦化の両方の役割を果たしている。カラー液晶表示装置では、カラーフィルターの透明基板表面のうねりに起因するギャップムラ、R、G及びBの各画素間でのギャップムラ、或いは各画素内でのギャップムラなどの存在により透明電極膜9の平坦性が損なわれると、色ムラ或いはコントラストムラを生じ、その結果、画像品質の低下を来たすと言う問題がある。従って、保護膜には高い平坦性が求めら  
20 れる。

スペーサーとして図1に示したような微粒子11を分散させる場合には、当該微粒子11は、ブラックマトリックス層6の背後であるか画素の背後であるかは関係なく、ランダムに分散する。微粒子11が表示領域の背後すなわち着色層（画素）の背後に配置された場合、微粒子11の部分をバックライトの光が透過し、また、微粒子11周辺の液晶の配  
25 向が乱れ、表示画像の品位を著しく低下させる。そこで図2に示すように、微粒子11を



分散させるかわりに、カラーフィルターの内面側であってブラックマトリックス層 6 が形成されている位置と重なり合う領域（非表示領域）に、セルギャップに対応する高さを有する柱状スペーサー 12 を形成することが行われるようになってきた。

前記の着色層 7、保護膜 8 及び柱状スペーサー 12 は、樹脂を用いて形成することができ  
5 ける。着色層 7 は、各色の画素ごとに所定のパターンに形成する必要がある。保護膜 8 は、シール部の密着性や密閉性を考慮すると、透明基板上の着色層が形成された領域のみ被覆できるものであることが好ましい。また、柱状スペーサー 12 は、ブラックマトリックス層 6 の形成領域内すなわち非表示領域に正確に設ける必要がある。このため、硬化させた  
10 領域を選択的に露光した後にアルカリ現像することができる感光性組成物を用いて着色層 7、保護膜 8 及び柱状スペーサー 12 を形成することが提案されている。

また近年、液晶表示装置の面積化が進み、広い基板の全域に渡ってセルギャップを均一に維持する必要性が大きくなってきた。基板面積が大きくなると比較的小さな外力でも  
15 基板が歪むようになるので、かかる歪みによるギャップのばらつきを阻止する必要性も生じてきた。さらに近年、表示応答性を向上させるために液晶層の厚さ、すなわちセルギャップが狭くなってきているので、狭いギャップを正確に維持する必要性も生じてきた。

更に近年、カラーフィルターと TFT アレイ基板との組み立てる（セル圧着）手順から加熱工程や徐冷工程をなくして簡素化し生産性を向上させるために、室温下でセル圧着を行う方法（室温セル圧着法）が提案されている（Hiroyuki Kamiya et al., "Development of One Drop Fill Technology for AM-LCDs", SID 01 DIGEST, 56.3, p.1354-1357）。

20 また、セル圧着工程の生産性を上げるために、ワンドロップフィル法（One Drop Fill Technology: ODF 法）が提案されている。この方法は、カラーフィルター又は TFT アレイ基板のような液晶パネル用基板の液晶封入面に、所定量の液晶ドロップレットを滴下し、もう一方の液晶パネル用基板を真空下で所定のセルギャップを維持できる状態で対峙させ、貼り合わせる。この方法は、従来のセル圧着工程と比べて工程を簡素化できる。さらに、  
25 従来のセル圧着工程は、カラーフィルターと TFT アレイ基板とを所定のセルギャップを

維持できる状態で対峙させ貼り合せた後、貼合せ体の一端に設けた充填口から毛細管現象とセルギャップ内外の圧力差を利用してセルギャップ内に液晶を充填し封入するものであるが、前記した表示面積の拡大化及びセルギャップの狭小化に伴い、液晶を円滑に充填することが困難になりつつある。これに対してODF法では、液晶パネル用基板が大面積化し且つセルギャップが狭小化しても、液晶の封入が容易である。この生産性に優れた新しい方法は、今後主流になる可能性がある。

このように、液晶表示装置における近年の表示面積の拡大化及びセルギャップの狭小化に伴い、セルギャップの均一性が僅かに損われるだけでも表示性能に大きく影響し、表示ムラ等の表示品位が低下し易くなってきている。従って、セルギャップに対する正確さと均一性の要求は益々厳しくなりつつある。そのため、柱状スペーサーによってセルギャップを精度良く、正確に、且つ均一に形成し、維持する必要性が益々高くなっている。

着色層、保護膜及び柱状スペーサー等のカラーフィルターのパターンニング層は、光硬化性樹脂の塗膜を基材上に形成し、硬化させたい領域を選択的に露光した後にアルカリ現像し、加熱等でより硬化することによって形成できる。

アルカリ現像可能な光硬化性樹脂としては、アルカリ可溶性バインダーに、多官能のアクリルモノマーと光重合開始剤を配合した組成物を用いることができる。

特開2000-105456号公報には、アルカリ可溶性のカルボキシル基とラジカル重合性の（メタ）アクリロイル基をもち、それ自体が光硬化性を持つアルカリ可溶性バインダーとして好適な共重合体が記載されている。

アルカリ現像可能な光硬化性樹脂を用いて画素やブラックマトリックス等の着色層を形成する場合には、着色剤の配合割合を多くすることにより高い着色濃度が得られる。着色剤として顔料を用いる場合には、顔料分散剤の配合割合も多くなる。また、光硬化性樹脂は、光重合開始剤の配合割合を多くすると感度が上がり、少ない露光量で速やかに硬化できるようになる。しかしながら、着色剤、分散剤及び／又は光重合開始剤等の配合割合が高いと、アルカリ可溶性バインダーの配合割合が少なくなるため、樹脂の硬化性、アルカ

り現像性、現像後の形状等が悪くなる。

光硬化性樹脂に、着色剤等の増量に合わせて多官能モノマーを配合すると硬化性が向上し、着色パターンの感度、硬度、強度、密着性等が改善される。しかしながら、多官能モノマーの配合又は増量によってアルカリ可溶性バインダーの配合割合がさらに少なくなるので、光硬化性樹脂の現像性はさらに悪くなってしまう。光硬化性樹脂のアルカリ現像性が悪化すると、パターンのエッジ形状の悪化、逆テーパー形状の発生、現像時間の延長、基材の現像による露出面の残渣等の問題が顕著になる。

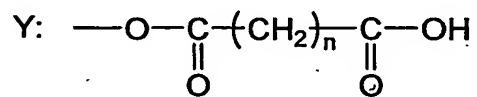
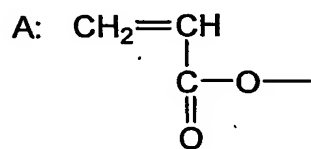
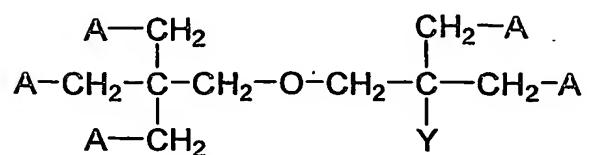
また、3級アミン構造を分子内に有する重合開始剤は、3級アミン構造の部分が酸素クエンチャーとして機能し、重合開始剤から発生するラジカルが酸素により失活しにくいため、重合開始剤として非常に有効であるが、感度を向上させる目的でこれを増量しすぎると、組成物中のアルカリ可溶性バインダーや多官能モノマーの量が相対的に少なくなるために、硬化後の硬度、強度等の硬化性や、現像速度、製版性（パターン精度）、残渣等のアルカリ現像性が悪くなる。

3級アミン構造を分子内に有する重合開始剤を上記特開2000-105456号公報に記載された共重合体に多量に混合する場合には、上記の問題に加えて、さらに別の問題がある。すなわち、この場合には、3級アミン構造が前記共重合体のカルボキシル基に配位し、共重合体の酸性度が低下しアルカリ可溶性が低下するため、カルボキシル基と（メタ）アクリロイル基をもつ共重合体の優れたアルカリ現像性が、十分に活かされないという問題がある。3級アミン構造を有する重合開始剤の増量を見込んで、共重合体自体のアルカリ現像性を補うことも考えられるが、共重合体に導入するカルボキシル基の量を増やすと、バインダーの溶剤溶解性が低下するという問題がある。

一方、特開2001-91954号公報には、樹脂、モノマー、光重合開始剤、溶剤を主成分とする感光性組成物において、該モノマーとしてカルボキシル基を持つ特定構造の多官能アクリルモノマー及びカルボキシル基を持たない特定構造の多官能アクリルモノマーを含有することを特徴とする柱状スペーサー用感光性組成物が記載されている。特開2

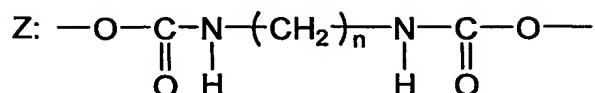
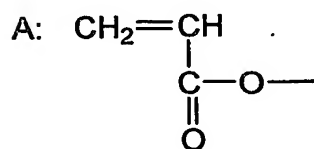
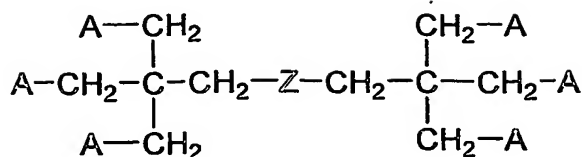
001-91954号公報においては、下記式(101)で表されるモノマーを用いることによって柱状スペーサー形成時の現像性の向上を図り、下記式(102)で表されるモノマーを用いることによって柱状スペーサーとガラス基板との密着性の向上を図っている。

5 式(101)



n: 0~4

式 (102)



n: 1~4

しかしながら、上記特開 2001-91954 号公報に記載された感光性組成物も、感  
 5 度とアルカリ現像性が充分とはいえない。

ところで、今日、液晶表示装置では高画質化、高精細化が進んでおり、それに伴って表  
 示画素の微細化、及びカラーフィルター（着色層）に含有させる顔料の高濃度化が進んで  
 いる。

高画質及び高精細な液晶表示装置を得るためには、液晶パネル内での柱状スペーサー及  
 10 び着色層それぞれの位置ずれ、ならびにセルギャップのムラをできるだけ抑えつつ、個々  
 の画素を微細化することが必要である。そのためには、柱状スペーサー形成時のパターニ  
 ング精度及び着色層形成時のパターニング精度を共に高め、さらに、柱状スペーサーにつ  
 いてはその強度を高めることが望まれる。

柱状スペーサーの強度の向上は、その材料として使用する感光性組成物中のモノマー（オ  
 15 リゴマーを含む。）の量を増やして架橋密度を上げることによって図ることができる。し  
 かしながら、モノマーの使用量の増加に伴って、感光性組成物によって形成した塗膜を例

えばフォトリソグラフィーによって選択的に露光した後でのアルカリ現像性が一般に低下する。

また、着色層に含有させる顔料の高濃度化は、分散剤の使用量を増やすことによって図ることができるが、分散剤として良く使用されるアミン系分散剤では、その使用量の増加  
5 に伴って、感光性組成物（顔料を分散させたもの）によって形成した塗膜のアルカリ現像性が一般に低下する。

アルカリ現像性の低下はパターンニング精度の低下をまねき、柱状スペーサーや着色層の位置度精度及び形状精度それぞれの低下の一因となる。結果として、高画質、高精細な液晶表示装置を製造する際の歩留の低下をもたらす。

10

#### 発明の開示

本発明の目的の一つは、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成し得る硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ない液晶パネル  
15 用基板、及び、当該液晶パネル用基板を用いた表示品質に優れた液晶パネルを提供することにある。

本発明の第二の目的は、顔料を含有させた場合でもアルカリ現像性に優れた塗膜を形成することができ、且つ硬化後の強度を高め易い感光性組成物を提供することにある。

20 本発明の第三の目的は、パターンニング精度を高め易いカラーフィルターを提供することにある。

本発明の第四の目的は、強度及びパターンニング精度を高め易いスペーサーを備えた液晶パネル用基板を提供することにある。

本発明の第五の目的は、高画質化及び高精細化を図り易い液晶パネルを提供することに

25 ある。

本発明の第六の目的は、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成することができ、且つ硬化後において、塗膜強度、耐熱性、耐薬品性等の諸物性に優れる硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を被覆する保護膜、或いは液晶層のスペーサーを形成した、色ムラあるいはコントラストムラの少ない液晶パネル用基板、及び、当該液晶パネル用基板を用いた表示品質に優れた液晶パネルを提供することにある。

本発明の第七の目的は、硬化後において高弾性であり、特に、柱状スペーサーに適した弾性挙動をもつ硬化性樹脂組成物、当該樹脂組成物を用いて前記保護膜や凸状スペーサーを形成した液晶パネル用基板、及び、液晶パネルを提供することにある。

本発明の第八の目的は、現像性が良好で、高濃度で、エッジ形状及びテーパー形状も良好な、微細パターンの着色層を形成でき、且つ露光感度が高い着色パターン用硬化性樹脂組成物、当該硬化性樹脂組成物を用いて着色層を形成した、高画質、高精彩のカラーフィルター、及び、当該カラーフィルターを用いた表示品質に優れた液晶パネルを提供することにある。

本発明は、上記いずれか一つ又は二つ以上の課題を解決するものである。

本発明の第一アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）（以下、酸性多官能光硬化性化合物（c）という）を含有する。

上記共重合体（a）は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するため、アルカリ可溶性及び架橋密度の両方を高める役割を有するが、共重合体（a）の分子内に導入できる酸性官能基と光硬化性官能基の量には限界がある。また、組成物中に共重合体（a）を増量しすぎると、組成物の粘度が上昇するという問題がある。

これに対し本アスペクトにおいては、上記共重合体（a）に酸性多官能光硬化性化合物

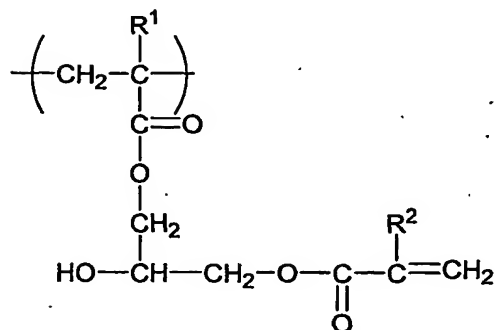
(c)を加えるので、感度を向上させるために3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)を増量しても、組成物中に酸性官能基と光硬化性官能基が多量に存在し、組成物中の粘度も過度に上昇しない。また、組成物中の酸性官能基が多量であるから、3級アミン構造によるアルカリ現像性に対する悪影響も組成物全体からみれば小さくなる。従って、感度、

5 光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

前記共重合体(a)の前記光硬化性官能基を備えた構成単位は、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有することが、感度の向上及び硬化膜の物性向上の点から好ましい。

また、1つの態様において、前記共重合体(a)は、前記光硬化性官能基を備えた構成  
10 単位として、下記式(1)で表される構成単位及び／又は下記式(2)で表される構成単位を含んでいるものを用いることができる。

式(1)

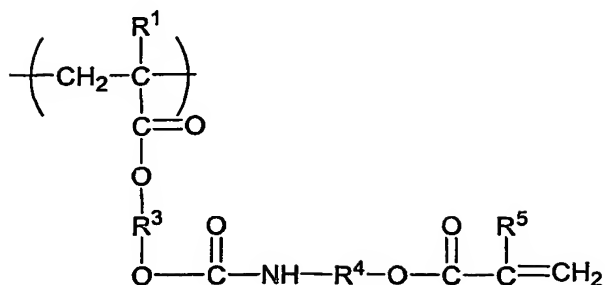


15

(式中、R<sup>1</sup>は水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基である。)



式 (2)



(式中、 $\text{R}^1$ は上記と同じであり、 $\text{R}^3$ は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 $\text{R}^4$ はアルキレン基である。 $\text{R}^5$ は水素原子又はメチル基である。)

また、前記共重合体 (a) の分子量は3,000~1,000,000であることが適切な塗布粘度及び十分な製版性となる点から好ましい。

また、更に、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (d) を含有するものを用いることができる。

また、固形分で、前記共重合体 (a) と、前記酸性多官能光硬化性化合物 (c) と前記光硬化性化合物 (d) の和の重量比 ( $(a) / \{(c) + (d)\}$ ) は、1.5以下であることが、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となる点から好ましい。

また、硬化性樹脂組成物中には、感度を十分に上げるために、固形分で、前記光重合開始剤 (b) を10重量%以上含有することが好ましい。

上記第一アスペクトの感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板の製造に用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。すなわち、本発明の硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた現像性により正確で寸法安定性に優れた柱状スペーサー及び平坦性の高い保護膜を形成することができる。

第一アスペクトにおいて提供される液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上

に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、本発明に係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

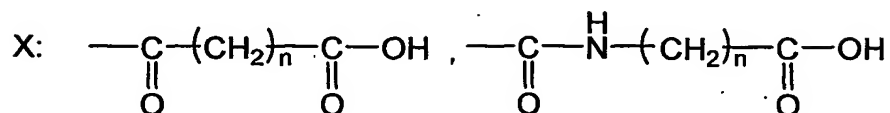
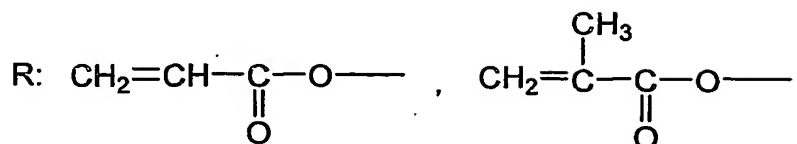
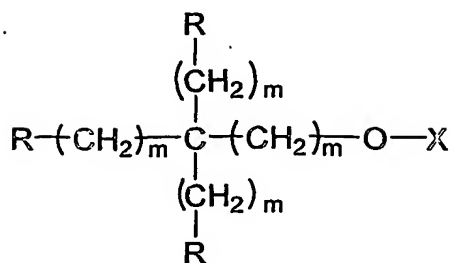
- 5 第一アスペクトの液晶パネル用基板は、上記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて保護膜又はスペーサーを形成するので、平坦性の高い保護膜又は正確でパターンエッジ形状が良好な凸状スペーサーを有し、液晶パネルを組み立てたときに表示ムラを生じさせ難い。

また、第一アスペクトに係る液晶パネルは、カラーフィルター等の表示側基板及びTFTアレイ基板等の液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用  
10 基板により構成されているので、セル圧着時及びその後の取り扱い時においてセルギャップを正確且つ均一に維持することができる。従って、この液晶パネルは、表示ムラを生じさせにくく、画像品質に優れている。

第一アスペクトによれば、上記した目的のうち主として第一の目的を達成し得るものである。

- 15 次に、本発明の第二アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、前記第一アスペクトにおいて、光硬化性化合物(c)が、下記式(11)で表される酸性基含有モノマー(c3)であることを特徴とするものである。

式 (11)



(式中のm、nは、それぞれ別個に、1以上の整数を表す。)

- 5 上記の酸性基含有モノマー(c3)は、エチレン性不飽和結合を3つ有する3官能モノマーであり、酸性基としてカルボキシル基が導入されている。

- この3官能モノマーを硬化性樹脂組成物に含有させることにより、当該硬化性樹脂組成物の露光感度を向上させることができると共に、選択的に露光した後の現像性も向上させることができる。また、3官能モノマーに酸性基を導入することによって、選択的に露光した後のアルカリ現像性を向上させることができる。さらに、上記式(11)で表される酸性基含有モノマー(c3)は、疎水部と親水部とが明確に分かれていることから、顔料の分散性にも優れている。
- 10

- したがって、上記酸性基含有モノマー(c3)を用いることによって、顔料を含有させない場合は勿論、顔料を含有させた場合でもアルカリ現像性に優れた塗膜を形成することが可能な硬化性樹脂組成物を得ることができる。また、硬化時の架橋密度を高めるために酸性基含有モノマー(c3)の含有量を増やした場合でも、アルカリ現像性に優れた塗膜を形成することが可能な硬化性樹脂組成物を得ることができる。
- 15

本アスペクトにおける1つの態様では、塗膜を形成して当該塗膜に選択的な露光処理及びアルカリ現像処理を順次施したときに、下面（下地層側の面）の面積 $S_1$ と上面の面積 $S_2$ との間に $S_2 \leq S_1$ なる関係が成立する凸状パターン（いわゆる順テーパ形状の凸状パターン）を形成することができる。

- 5      また、本アスペクトの他の態様においては、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（d）（但し（c）成分以外のもの）をさらに含有する。

そして、さらに他の態様の硬化性樹脂組成物は、少なくとも1種類の着色材（e）を、該着色材（e）に対する酸性基含有モノマー（c3）の重量比 $((e)/(c3))$ が、 $0.3 < (e)/(c3) < 0.6$ となる範囲で含有する。

- 10      これら各態様の硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護膜、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサー等を形成するための材料として好適であり、所望の膜厚の着色層、保護膜及び所望の高さの柱状スペーサー等を高いパターンニング精度の下に容易に形成することができる。

- 15      第二アスペクトに係るカラーフィルターは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、着色層、保護膜及びスペーサーのうちの少なくとも1つは、上述したいずれかの態様の感光性組成物を硬化させて形成したものである。

- 20      第二アスペクトの硬化性樹脂組成物は、顔料を含有させない場合は勿論、顔料を含有させた場合でもアルカリ現像性に優れた塗膜を形成することができるものである。この硬化性樹脂組成物によってカラーフィルターの着色層、保護膜、又はスペーサを形成することにより、これらを高いパターンニング精度の下に形成することができる。

- 25      上記の硬化性樹脂組成物によって着色層を形成する場合には、当該着色層における顔料の濃度を高めた場合でも、高いパターンニング精度を容易に得ることができる。また、上記の硬化性樹脂組成物によってスペーサー、特に柱状スペーサーを形成する場合には、順テーパ形状で高強度のものを高いパターンニング精度の下に容易に形成することができる。

第二アスペクトに係る液晶パネル用基板は、基板上の非表示領域に複数のスペーサーを設けてなり、当該スペーサーは、上述したいずれかの態様の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものである。上述の硬化性樹脂組成物によってスペーサー、特に柱状スペーサーを形成することにより、高強度のスペーサーを高いパターンニング精度の下に容易に形成

5 することができるので、液晶パネルでのセルギャップムラを抑えることが容易になる。

第二アスペクトに係る第1の液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであり、表示側基板が上述のカラーフィルターであるものである。

また、第二アスペクトに係る第2の液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対

10 向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであり、液晶駆動側基板が上述の液晶パネル用基板であるものである。

これら第1及び第2の液晶パネルでは、少なくとも、上述の感光性組成物によって形成された部材のパターンニング精度を容易に高めることができる。そのため、高画質化及び高精細化を図り易い。特に、上述の感光性組成物によって着色層又は柱状スペーサーを形成

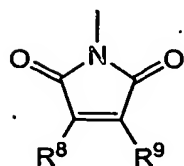
15 することにより、高画質化及び高精細化を容易に図ることができる。

第二アスペクトによれば、上記した目的のうち主として第2乃至第5の目的のいずれかを達成し得るものである。

次に、本発明の第三アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、前記第一アスペクトにおいて、前記共重合体(a)として、下記式(19)で表される環状イミド基を備

20 えた構成単位を含むイミド基含有共重合体(a1)を用いることを特徴とするものである。

式(19)



(式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

- 第三アスペクトの硬化性樹脂組成物を何らかの支持体に塗布して塗膜を形成し、当該塗
- 5 膜に紫外線、電子線等の活性化エネルギー線を照射すると、イミド基含有共重合体(a1)の環状イミド基、及び、酸性多官能光硬化性化合物(c)の光硬化性基、さらには、イミド基含有共重合体(a1)に含まれる場合がある光硬化性基、必要に応じて配合される光硬化性化合物(d)が光ラジカル重合反応を起こすと共に、環状イミド基同士で二量化反応を起こすことにより、イミド基含有共重合体の分子間に架橋結合を形成し、硬化する。
- 10 硬化後は、イミド基含有共重合体(a1)及び酸性多官能光硬化性化合物(c)がそれぞれ酸性官能基を有しているので、アルカリ現像により微細なパターンを形成することができる。

- 3級アミン構造を有する光重合開始剤(c)は、酸素クエンチャーである3級アミン構造を有するため、当該開始剤から発生したラジカルが失活し難く、感度を向上させること
- 15 ができる。

- 硬化性樹脂組成物の架橋密度及びアルカリ可溶性を上げるために、バインダーポリマーの分子内に導入できる光硬化性基と酸性官能基の量には限界がある。また、光硬化性基と酸性官能基を有するバインダーポリマーを単純に増量することにより架橋密度及びアルカリ可溶性を上げようとする、硬化性樹脂組成物の粘度が上昇するので、塗工適性が損な
- 20 われやすい。また、硬化性樹脂組成物に多官能モノマーを配合する場合には、架橋密度を上げることができるが、アルカリ可溶性を上げることができない。

- これに対し本アスペクトにおいては、上記イミド基含有共重合体(a1)に酸性多官能光硬化性化合物(c)を加えるので、アルカリ現像性を低下させることなく架橋反応の反応点密度を上げることが出来、組成物の粘度も過度に上昇しない。また、環状イミド基は
- 25 反応性が高いため、樹脂組成物の感度を向上させることができる。更に、本発明に用いら

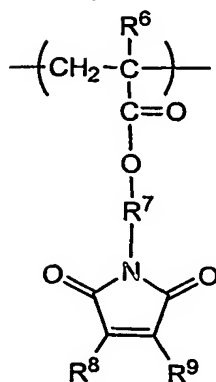
れるイミド基含有共重合体 (a 1) に含まれるイミド基は光照射によりラジカルを発生し  
 光二量化反応をする性質を持ち、それ自体が、光重合開始機能を有している。そのため、  
 本アスペクトの硬化性樹脂組成物ではイミド基含有共重合体を含むことから、重合開始剤  
 (b) の量を少なくすることが可能であり、相対的に架橋性成分の割合を多くできるメリ  
 ットを有する。従って、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬  
 化性樹脂組成物が得られる。さらに、本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、環状イミド基  
 を導入したことによって、硬化後に室温での弾性が高いため、パターン of の塑性変形が起こ  
 りにくい点で優れており、特に、凸状スペーサーを形成するのに適している。

前記イミド基含有共重合体 (a 1) は、更に、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基  
 を備えた構成単位を含有することが、架橋反応の反応点密度が高くなり、硬化後において  
 塗膜強度、耐熱性、耐薬品性等の諸物性にも優れる点から好ましい。

前記イミド基含有共重合体 (a 1) の前記光硬化性官能基を備えた構成単位は、光硬化  
 性官能基としてエチレン性不飽和結合を有することが、反応性の向上、硬化後の塗膜強度  
 の向上の点から好ましい。

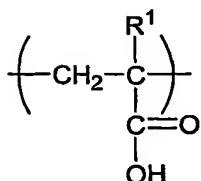
また、一つの態様において、前記イミド基含有共重合体 (a 1) は、環状イミド基を備  
 えた構成単位として下記式 (2 1) で表される構成単位、及び、酸性官能基を備えた構成  
 単位として下記式 (3) で表される構成単位を含むものを用いることができる。

式 (2 1)



(式中、 $R^6$ は水素又は炭素数1乃至5のアルキル基であり、 $R^7$ は炭素数1乃至6のアルキレン基であり、 $R^8$ 及び $R^9$ は前記と同じである。)

式(3)



5

(式中、 $R^1$ は水素又は炭素数1乃至5のアルキル基を示す。)

さらに、前記イミド基含有共重合体(a1)は、分子内にアルコール性水酸基を有していることが好ましい。

10 一つの態様において、上記硬化性樹脂組成物は、硬化後に室温において2.0GPaの圧縮荷重に対して弾性変形率〔(弾性変形量/総変形量)×100〕を60%以上とすることができる。この場合には、硬化後に室温で大きな弾性変形率と小さい塑性変形率を示すパターン形成用材料として利用することができ、特に、液晶パネルの凸状スペーサーを形成するのに好適である。

15 また、本アスペクトの硬化性樹脂組成物には、2つ以上の光硬化性官能基を有する、前記酸性多官能光硬化性化合物(c)以外の光硬化性化合物(d)を含有させてもよい。

光硬化性化合物(d)は、3個以上のエチレン性不飽和結合と共にアルコール性水酸基を有する光重合性化合物であることが、反応性を高めて感度及び硬化性を向上させる点から好ましい。

20 また、前記光硬化性化合物(d)を含有しない場合には、前記イミド基含有共重合体(a1)に対する、前記酸性多官能光硬化性化合物(c)の固形分重量比((a1)/(c))を、又は、前記光硬化性化合物(d)を含有する場合には、前記イミド基含有共重合体(a1)に対する、前記酸性多官能光硬化性化合物(c)と前記光硬化性化合物(d)の和の



固形分重量比  $((a1) / [(c) + (d)])$  を 0.7 以下にすると、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となる点から好ましい。

本アスペクトの硬化性樹脂組成物においては、当該組成物中に固形分で、前記光重合開始剤 (b) を 0.05 ~ 5 重量% 含有させるだけで反応を充分に進行させることができる。

本アスペクトの感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板を製造するのに適しており、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護膜、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するための柱状スペーサーを形成するのに適している。すなわち、本アスペクトの硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた現像性により正確で寸法安定性、及び諸物性に優れた柱状スペーサー及び平坦性の高い保護膜を形成することができる。

本アスペクトにおいて提供される液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

本アスペクトの液晶パネル用基板は、上記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて保護膜又はスペーサーを形成するので、平坦性の高い保護膜又は正確でパターンエッジ形状及び諸物性が良好な凸状スペーサーを有し、液晶パネルを組み立てたときに表示ムラを生じさせ難い。

特に、本アスペクトに係る液晶パネル用基板のスペーサーが、室温において 2.0 GPa の圧縮荷重に対して弾性変形率  $[(\text{弾性変形量} / \text{総変形量}) \times 100]$  が 60% 以上である場合には、室温下で圧縮荷重に対して塑性変形しにくい十分な硬度と、液晶表示装置の使用環境温度域内での液晶収縮及び膨張に追従し得るしなやかさを有している。従って、本発明に係る液晶パネル用基板は、室温セル圧着法により貼合わせを行う場合に塑性変形

を起こさないで、正確且つ均一なセルギャップを形成でき、特にODF法において室温セル圧着を行う場合にも、好適に利用できる。

また、本アスペクトに係る液晶パネルは、カラーフィルター等の表示側基板及びTFT  
アレイ基板等の液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基  
5 板により構成されているので、セル圧着時及びその後の取り扱い時においてセルギャップ  
を正確且つ均一に維持することができる。従って、本アスペクトに係る液晶パネルは、表  
示ムラを生じさせにくく、画像品質に優れている。

第三アスペクトによれば、上記した目的のうち主として第6又は第7の目的を達成し得  
るものである。

10 次に、本発明の第四アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、前記第一アスペ  
クトにおいて、更に、着色剤(e)を含有し、着色パターン形成に用いることを特徴とす  
るものである。

本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、酸素クエンチャーである3級アミン構造を分子内  
に有する光重合開始剤(b)を多量に配合し、さらに着色剤及び分散剤を多量に配合して  
15 も、酸性多官能光硬化性化合物(c)を配合することによって架橋密度とアルカリ可溶性  
を高くできることから、硬化性とアルカリ現像性に優れ、露光時には感度が高く、現像時  
には現像速度が高い。また、着色濃度が高く、順テーパー形状で、精度が高い微細な着色  
パターンを形成することができ、露出部の残渣も少ない。

上記硬化性樹脂組成物は、更に、成分(c)加えて、2つ以上の光硬化性官能基を有す  
20 る光硬化性化合物(d)を含有してもよい。酸性多官能光硬化性化合物(c)は酸性基を  
有しているので架橋密度とアルカリ可溶性の両方を増大させるのに対し、光硬化性化合物  
(e)は架橋密度のみ増大させるので、これらを組み合わせることにより、架橋密度とアル  
カリ可溶性を調節することができる。

上記硬化性樹脂組成物は、架橋密度とアルカリ可溶性を十分に上げるために、固形分で、  
5 前記光硬化性化合物(c)を3～30重量%含有することが好ましい。

上記硬化性樹脂組成物は、感度を十分に上げるために、固形分で、前記光重合開始剤（b）を5重量%以上含有することが好ましい。

上記共重合体（a）の分子量は、3,000～1,000,000であることが好ましい。

- 5      本アスペクトの着色パターン用硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板の製造に用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの画素やブラックマトリックス層等の着色層を形成するのに適している。すなわち、本発明の着色パターン用硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、高濃度の微細な着色パターンを良好なエッジ形状、テーパー形状で形成することができる。
- 10     本アスペクトにおいて提供されるカラーフィルターは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた画素とを備え、さらにブラックマトリックス層を備えていてもよいカラーフィルターであって、前記着色層及び／又は前記ブラックマトリックス層が、前記本発明に係る着色パターン用硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであり、高画質、高精彩である。
- 15     また、本アスペクトの液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、画像品質に優れている。
- 第四アスペクトによれば、上記した目的のうち主として第8の目的を達成し得るものである。

## 20   図面の簡単な説明

図1は、従来の液晶パネルの一例についての模式的断面図である。

図2は、従来の液晶パネルの別の例についての模式的断面図である。

図3は、本発明に係る液晶パネル用基板の一例についての平面図である。

- 25     図4は、本発明に係る液晶パネル用基板の一例についての断面図である。

図5は、第一アスペクトの実施例A3で得られたスペーサーの側面を撮影したSEM写真である。

図6は、第一アスペクトの比較例A4で得られたスペーサーの側面を撮影したSEM写真である。

5 図7は、荷重と凸状スペーサーの変形量との関係を示す図である。

図8は、実施例C3で得られたスペーサーの側面を撮影したSEM写真である。

図9は、比較例C4で得られたスペーサーの側面を撮影したSEM写真である。

なお、図面において、各符号は以下の意味で用いられる。

10 カラーフィルター(1)；カラーフィルター(103)；TFTアレ基板(液晶駆動側基板)(2)；間隙部(3)；シール材(4)；透明基板(5)；ブラックマトリックス層(6)；着色層(7(7R、7G、7B))；保護膜(8)；透明電極膜(9)；配向膜(10)；粒子状スペーサー(11)；柱状スペーサー(12)

15 発明を実施するための最良の形態

以下において本発明を詳しく説明する。

20 なお、本発明において(メタ)アクリルとはアクリル基又はメタクリル基のいずれかであることを意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート又はメタクリレートのいずれかであることを意味し、(メタ)アクリロイルとはアクリロイル基又はメタクリロイル基のいずれかであることを意味する。

また、硬化性樹脂組成物中の各成分の固形分比は、総固形分を基準とした時の割合である。ここで総固形分とは、揮発分である溶剤以外の全ての不揮発成分の合計量であり、液状のモノマー成分も含まれる。

# <第一アスペクト>

本発明の第一アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（酸性多官能光硬化性化合物）（c）を含有するものである。

上記共重合体（a）は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するため、アルカリ可溶性及び架橋密度の両方を高める役割を有するが、共重合体（a）の分子内に導入できる酸性官能基と光硬化性官能基の量には限界がある。また、組成物中に共重合体（a）を増量しすぎると、組成物の粘度が上昇するという問題がある。

本発明においては、この共重合体（a）に、酸性多官能光硬化性化合物（c）を加えることによって、組成物中の酸性官能基と光硬化性官能基の量を非常に大きくすることができるので、アルカリ可溶性と架橋密度を大幅に向上させることができる。

さらに、本発明においては組成物の感度を向上させるために3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）を増量しても、上記酸性多官能光硬化性化合物（c）の添加によって、組成物中には酸性官能基と光硬化性官能基が多量に存在し、組成物中の酸性官能基が多量であるから3級アミン構造によるアルカリ現像性に対する悪影響も組成物全体からみれば小さくなるので、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成することができ、残渣が少ない上、パターン形成の所用時間を短縮化し、カラーフィルター製造ラインの製造速度を向上させることが可能である。

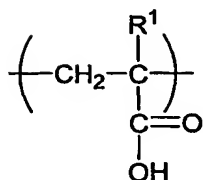
（共重合体（a））

本発明においては、バインダー成分として、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）を用いる。

酸性官能基を備えた構成単位（酸性官能基含有単位）は、アルカリ可溶性に寄与する成分であり、その含有割合は、硬化性樹脂に要求されるアルカリ可溶性の程度により調整される。酸性官能基を有する構成単位を共重合体（a）の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合と酸性官能基を有する化合物を使用することができる。酸性官能基は、アルカリ現像が可能なものであればよく、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられるが、アルカリ現像性及び樹脂組成物の取り扱い性の点からカルボキシル基が好ましい。

10 酸性官能基を有する構成単位としては、下記式（3）で表される構成単位が好ましい。

式（3）



15 （式中、R<sup>1</sup>は水素または炭素数1～5のアルキル基を示す。）

式（3）及び後述する他の式中に含まれるR<sup>1</sup>は、水素、または炭素数1～5のアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基等が例示される。式（3）の構成単位を導入するために使用される単量体としては、  
20 アクリル酸、メタクリル酸、2-カルボキシー-1-ブテン、2-カルボキシー-1-ペンテン、2-カルボキシー-1-ヘキセン、2-カルボキシー-1-ヘプテン等が例示される。

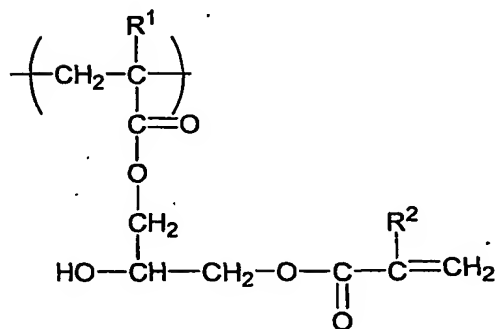
光硬化性官能基を備えた構成単位（光硬化性官能基含有単位）は、樹脂の光硬化性に寄与する成分であり、その含有割合は要求される光硬化性の程度により調整される。

光硬化性官能基としては、３級アミン構造を有する光重合開始剤（ｂ）により光硬化反応が開始又は促進される官能基を利用することができる。具体的には、光ラジカル重合、光ラジカル二量化等の光ラジカル反応により硬化する官能基が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する（メタ）アクリル基等の光ラジカル重合性官能基が特に好ましい。

- ５ 光硬化性官能基を有するモノマーを用いて共重合体（ａ）を合成すると副反応が生じやすいので、光硬化性官能基は、共重合体（ａ）の主鎖連結を形成した後で、適切な官能基を介して導入するのが好ましい。

光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を備えた構成単位（エチレン性不飽和結合含有単位）としては、下記式（１）で表されるものが好ましい。

式（１）

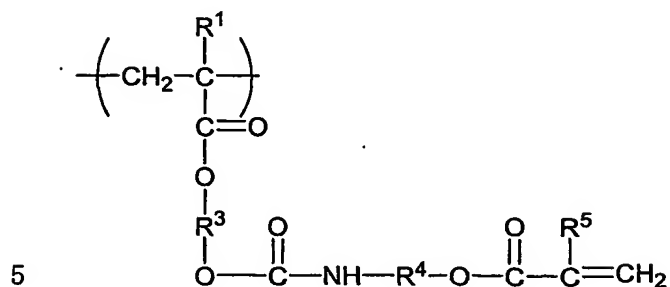


- （式中、 $\text{R}^1$ は水素または炭素数１～５のアルキル基を示し、 $\text{R}^2$ は水素原子又はメチル基を示す。）

- 式（１）の構成単位を共重合体（ａ）に導入するためには、先ず、少なくとも単量体として（メタ）アクリル酸を含有して重合して共重合体（ａ）の主鎖部分を形成した後、前記（メタ）アクリル酸由来のカルボキシル基にグルシジル（メタ）アクリレートと反応させればよい。ただし、（メタ）アクリル酸由来のカルボキシル基が少なくなりすぎるとアルカリ可溶性が不足するので、グルシジル（メタ）アクリレートの量を適切に調節する必要がある。

また、エチレン性不飽和結合含有単位としては、下記式（２）で表される構成単位も好ましいものの一つである。

式（２）

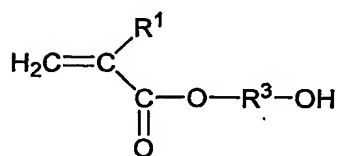


（式中、 $\text{R}^1$ は上記と同じであり、 $\text{R}^3$ は炭素数２乃至４のアルキレン基であり、 $\text{R}^4$ はアルキレン基である。 $\text{R}^5$ は水素原子又はメチル基である。）

式（２）に含まれる $\text{R}^3$ （炭素数２乃至４のアルキレン基）は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等であり、 $\text{R}^4$ （アルキレン基）は、好ましくは炭素数２乃至６のアルキレン基である。

式（２）の構成単位を共重合体（ａ）に導入するためには、先ず、他のモノマーと共に下記式（４）で表されるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと共重合して共重合体の主鎖部分を形成する。

式（４）



（式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^3$ は式（２）と同じである。）

式（４）のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、２-ヒドロキシエチル

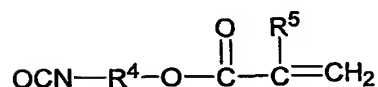


アクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート等が例示される。

その後、前記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート由来の水酸基に下記式（5）で

5 表されるイソシアネート化合物を反応させればよい。

式（5）



10 （式中、 $\text{R}^4$ 及び $\text{R}^5$ は式（2）と同じである。）

式（5）の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートのなかでは、（メタ）アクリロイル基が炭素数2～6のアルキレン基を介してイソシアネート基（-NCO）と結合したものを使用するのが好ましい。具体的には、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート等が例示される。2-メタ

15 クリロイルオキシエチルイソシアネートは、例えば、昭和電工（株）製「カレンズMOI」等の商品名で市販されている。

少なくとも酸性官能基を有する構成単位と式（4）のような水酸基を有する構成単位からなる主鎖を有する共重合体（a）にイソシアネート化合物を反応させて得られた重合体を溶剤に溶解又は分散させると、分子量の増大と粘度の上昇を招く場合が多い。従って、

20 イソシアネート化合物を反応させることにより、共重合体（a）に光硬化性官能基を導入する場合には、その後、共重合体（a）をアルコールで処理することにより、共重合体（a）の前記酸性官能基の少なくとも一部に、アルコールをエステル結合させることが、分子量の増大と粘度の上昇を防ぐ点から好ましい。

共重合体（a）をアルコールで処理するには、当該共重合体（a）を溶剤に溶解または

分散させた溶液に、当該溶液の粘度が上昇し始める前または粘度上昇が完了する前にアルコールを添加すればよい。また、共重合体 (a) の各単量体をMBA (酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ) 等の合成溶剤中で重合させて、得られた共重合体 (a) の溶液に光硬化性基含有イソシアネート化合物を滴下して反応させ、その反応液に、引き続きアルコールを添加してもよい。添加時の反応条件は特に制限されず、アルコールは反応液が熱いうちに添加しても室温で添加してもよいし、また、反応液中に一気に投入してもよい。

増粘現象の阻止に使用するアルコールの種類は特に限定されず、アルコール性水酸基を有する化合物であれば使用可能であり、N、O、S、P等を含んでいてもよい。通常は、比較的低分子量のもののほうが取り扱いやすい。例えば、炭素数1~20程度のものでN、O、S、P等を含んでいないか又は含んでいるもの、より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシアルコールなどのカルピトール系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤；2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4-ペンテン-1-オール、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの不飽和結合含有溶剤等を使用することができる。

また、共重合体 (a) の溶液中にアルコールを添加した後、そのまま他の材料と共に塗工用溶剤に混合して塗工液とし、これを塗工した後の乾燥工程でアルコールを塗工用溶剤と共に蒸発させてもよい。この例のように、残留アルコールを別の溶剤と一緒に蒸発させる場合には、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差、又は、アルコールの蒸発速

度と混合される溶剤の蒸発速度の差ができるだけ小さいほうが望ましく、差が無いのが理想的である。また、アルコールと溶剤との沸点の差と、アルコールと溶剤との蒸発速度の差が両方とも小さいほうが好ましい。この観点から、アルコールの沸点と混合される溶剤の沸点の差は75℃以内のものが好ましく、40℃以内のものが特に好ましい。また、当該アルコールの蒸発速度と塗工液用溶剤の蒸発速度の差は90[n-BuOAc=100]であることが好ましく、30[n-BuOAc=100]であることが特に好ましい。アルコールの沸点と蒸発速度が共に上記の条件を満たしているのが好ましい。ここで、蒸発速度(単位:[n-BuOAc=100])は、25℃における酢酸ノルマルブチル(n-BuOAc)の重量法による蒸発速度を100とした場合の比蒸発速度で表される。

- 10 増粘現象の阻止に使用するアルコールの量は、共重合体(a)に含有されている酸無水物基の量に応じて適宜調節する。好ましくは、共重合体(a)の10~120重量%程度の量とする。

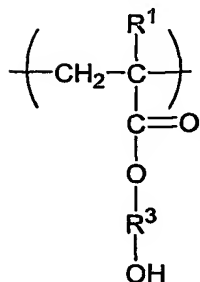
- 共重合体(a)の溶液の粘度上昇を実質的に完全に停止させるためには、アルコールを添加した後で反応液を一定時間放置して、酸無水物基の量を十分に減らし、アルコール処理共重合体(a)を熟成させる必要がある。反応液は室温で放置してもよいが、加熱することにより短時間で熟成を完了させることができる。アルコールを添加した反応液を30~170℃の温度で72時間以内の期間、放置することにより熟成させるのが好ましい。ここで、例えば、90℃での熟成時間が4時間よりも短いと、樹脂を完全に安定化させることはできず、増粘阻止の効果が薄れる。

- 20 上記共重合体(a)は、さらにアルコール性水酸基を備えた構成単位(アルコール性水酸基含有単位)を含んでいてもよい。アルコール性水酸基は硬化性樹脂の現像性を調整する成分である。

- アルコール性水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合とアルコール性水酸基を有する化合物を使用することができ。

アルコール性水酸基含有単位としては、下記式（６）で表される構成単位が好ましい。

式（６）



5

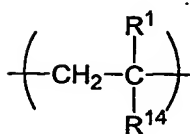
（式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^3$ は上記と同じである。）

式（６）の構成単位を導入するために使用される単量体としては、前記式（４）で表されるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートを用いることができる。上述したように、式（４）で表されるヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、式（５）の（メタ）アクリロイルオキシアルキルイソシアネートに代表されるエチレン性不飽和結合含有イソシアネート化合物と反応させてエチレン性不飽和結合を導入するためにも用いられる。

10

上記共重合体は、さらに芳香族炭素環を備えた構成単位（芳香族炭素環含有単位）を含んでいてもよい。芳香族炭素環含有単位は、硬化性樹脂組成物に塗膜性を付与する成分である。芳香族炭素環含有単位としては、下記式（７）で表されるものが好ましい。

式（７）



15

（式中、 $\text{R}^1$ は上記と同じであり、 $\text{R}^{14}$ は芳香族炭素環を示す。）

20

式（７）中に含まれる $\text{R}^{14}$ （芳香族炭素環）は、例えば、フェニル基、ナフチル基等である。式（７）の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、スチレ

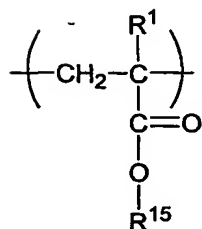
ン、 $\alpha$ -メチルスチレンを例示でき、また、その芳香族環は、塩素、臭素等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基等のアミノ基、シアノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、燐酸基等で置換されていてもよい。

上記共重合体は、さらにエステル基を備えた構成単位（エステル基含有単位）を含んで

5 いてもよい。エステル基含有単位は、硬化性樹脂のアルカリ可溶性を抑制する成分である。

エステル基含有単位としては、下記式（８）で表されるものが好ましい。

式（８）



10

（式中、 $\text{R}^1$ は上記と同じであり、 $\text{R}^{15}$ はアルキル基またはアラルキル基を示す。）

式（８）中に含まれる $\text{R}^{15}$ （アルキル基またはアラルキル基）は、例えば、炭素数１乃至１２のアルキル基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基である。式（８）の構成単位を導入するために使用される単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニルエチル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類が例示され

15

20 る。

各構成単位を共重合体（a）の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また２種以上を混合して使用してもよい。

本発明において、共重合体（a）の分子構造を構成する各構成単位の含有割合は適宜調節される。通常の各構成単位の含有割合を、主鎖を形成するための単量体と、例えばイソシアネート化合物のような光硬化性官能基含有化合物の総使用量（総仕込み量）を全量とした時の仕込み量の割合で表すと、次のようになる。

- 5      先ず、酸性官能基含有単位は、少なすぎる場合にはアルカリ可溶性が不十分となり、多すぎる場合には溶剤溶解性が低下するため、その含有割合は、要求されるアルカリ可溶性と溶剤溶解性の程度に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～55モル%、好ましくは10モル%～30モル%とされる。

- 10      また、光硬化性官能基含有単位は、少なすぎる場合には硬化性が不十分となり、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する構成単位が多すぎる場合には基板密着性が低下するという問題がある。そのため、光硬化性官能基含有単位の含有割合は、要求される光硬化性の程度（感度）に応えるべく調節され、仕込み量で表した時に、通常は5モル%～95モル%、好ましくは14モル%～50モル%とされる。

- 15      芳香族炭素環含有単位の含有割合は、塗膜性を調節するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

エステル基含有単位の含有割合は、アルカリ現像性を必要に応じて抑制するために、仕込み量で表した時に、通常は0モル%～75モル%、好ましくは5モル%～50モル%とされる。

- 20      共重合体（a）に導入される酸性官能基と光硬化性官能基の量は、上記共重合割合の範囲に制約されるために限界があるが、本発明においては、酸性多官能光硬化性化合物（c）を加えることによって、硬化性組成物中の酸性官能基と光硬化性官能基の量を非常に大きくすることができる。

- 前記の共重合体（a）は、公知の方法に準じて合成することができ、例えば、上記特開2000-105456号公報に記載の手順及び条件に順じ、先ず、酸性官能基を備えた式（3）のような構成単位と、光硬化性官能基を有するペンダント構造を後から導入でき
- 25

る官能基を有する構成単位からなり、さらに必要に応じて、アルコール性水酸基を備えた式(6)のような構成単位、芳香族炭素環を備えた式(7)のような構成単位、エステル基を備えた式(8)のような構成単位、或いは、その他の構成単位を含有する主鎖を有する重合体(原料重合体)を製造し、それから当該原料重合体にエチレン性不飽和結合のよ  
5 うな光硬化性官能基と共に何らかの別の官能基を有する化合物を反応させて、光硬化性官能基のペンダント構造を導入すればよい。

共重合体(a)は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。

共重合体(a)は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)で測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量」または「Mw」という。)が3,000~1,000,000、好ましくは5,000~1000,000、さらに  
10 好ましくは5,000~100,000の範囲に調節するのが好ましい。重量平均分子量が3,000より小さいとアルカリ可溶性が高すぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくく、また、パターンを作製できる場合でも最終的な膜厚が減る(膜減り)等の問題がある。一方、重量平均分子量が1,000,000より大きいと、レジスト化した時  
15 の粘度が高くなりすぎて塗工適性が低下したり、現像性が悪くなりパターンが抜けにくくなるなどの問題がある。

共重合体(a)の酸価は5mg KOH/g~400mg KOH/g、好ましくは、10mg KOH/g~200mg KOH/gとするのが好ましい。酸価はアルカリ可溶性と関係しており、酸価が低すぎると現像性が悪い、或いは、基板及びカラーフィルター樹脂上  
20 への密着性が乏しい等の問題がある。一方、酸価が高すぎるとアルカリ可溶性が大きすぎてパターン露光時のパターン形状を制御しにくい等の問題がある。

本発明において硬化性樹脂組成物には、共重合体(a)を固形分比(すなわち総固形分を基準とした時の割合)で、通常3~60重量%、好ましくは5~40重量%含有させることが好ましい。

25 共重合体(a)の含有量が60重量%を超えると、塗工液の粘度が高くなりすぎて塗布

性に悪くなり、特にスペーサーを形成する場合には、セル組み時のギャップムラの原因となる。一方、共重合体（a）の含有量が3重量%未満では、塗工液の粘度が低くなりすぎ、その結果、塗布乾燥後の塗膜安定性が不十分となり、露光、現像適性を損なう等の問題を生じる場合がある。

5       （その他のバインダー樹脂）

本発明においては、本発明の目的を達成できる範囲内において、共重合体（a）以外のバインダー樹脂を付加的に用いることができる。他のバインダー樹脂としては、それ自体は重合反応性のない樹脂、及び、それ自体が重合反応性を有する樹脂のいずれを用いてもよく、また、2種以上のバインダー樹脂を組み合わせ用いてもよい。

10       重合反応性のない樹脂をバインダー樹脂として用いる場合には、酸性多官能光硬化性化合物（c）、及び、任意成分であるその他の重合性モノマー（重合性モノマーとは重合反応性を有するモノマー及び／又はオリゴマーを意味する）が光照射によって自発的に重合するか、或いは、光照射によって活性化した光重合開始剤等の他の成分の作用によって重合して、硬化する。

15       そのような非重合性バインダーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、スチレン、ポリスチレンマクロモノマー、及びポリメチルメタクリレートマクロモノマーから選択された2種以上のモノマーからなる共重合体を用いることができる。

20       これらの非重合性バインダーのうち、特に、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート共重合体、メタクリル酸／ベンジルメタクリレート／スチレン共重合体、ベンジルメタクリレート／スチレン共重合体、ベンジルメタクリレートマクロモノマー／スチレン共重合体、ベンジルメタクリレート／スチレンマクロモノマー共重合体等が好ましい。

一方、それ自体が重合性を有するバインダー樹脂としては、非重合性バインダー樹脂の  
25       分子に、エチレン性不飽和結合等の重合性の官能基を導入してなる、オリゴマー又はオリ



ゴマーよりも大分子量のポリマーを用いることができる。具体例としては、カルボキシル基等の酸性官能基を備えた構成単位と、重合性を持たない構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体のカルボキシル基の一部にグリシジルメタクリレートが付加させた共重合体を挙げることができる。

- 5 重合性バインダー樹脂の分子は、バインダー樹脂同士で重合すると共に、上記式(1)で表される酸性基含有モノマー、及び、所望成分であるその他の重合性モノマーとも重合して硬化する。

また、従来において例えばインキ、塗料、接着剤等の各種分野で用いられているUV硬化性樹脂組成物に配合されているプレポリマーも、重合性バインダー樹脂として使用できる。  
10 る。従来から知られているプレポリマーとしては、ラジカル重合型プレポリマー、カチオン重合型プレポリマー、チオール・エン付加型プレポリマー等があるが、いずれを用いてもよい。

これらの中で、ラジカル重合型プレポリマーは、市場において最も容易に入手でき、例えば、エステルアクリレート類、エーテルアクリレート類、ウレタンアクリレート類、エ  
15 ポキシアクリレート類、アミノ樹脂アクリレート類、アクリル樹脂アクリレート類、不飽和ポリエステル類等のラジカル重合型プレポリマーを例示できる。

#### (光重合開始剤(b))

本発明の硬化性樹脂組成物は、必須成分として3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)を含有する。光重合開始剤(b)は、分子内に酸素クエンチャーである3級アミン  
20 構造を有するため、開始剤から発生したラジカルが酸素により失活し難く、硬化性樹脂組成物の感度を向上させるためには適切な重合開始剤である。

3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)としては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1、4,4'-ビス(ジメチル  
25 ルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メ

チル-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジエチルアミノベン  
ゾフェノン、4, 4'-ビス(ジプロピルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジ  
イソプロピルアミノ)ベンゾフェノン、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 5,  
4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビスイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフ  
5 エニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミ  
ダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4  
-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロ  
フェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイ  
ミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テト  
10 ラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4,  
6-トリクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニル  
フェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-4,  
4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2,  
2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカ  
15 ルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-シアノフェニル)-4, 4',  
5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'  
-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-メトキシカルボ  
ニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-メチルフェニル)-4, 4', 5,  
5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス  
20 (2-メチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-フェノキシカルボニル  
フェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'  
-テトラキス(4-メトキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2  
-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス(4-エトキシカルボニルフェニ  
ル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-エチルフェニル)-4, 4', 5, 5'-テ  
25 ラキス(4-フェノキシカルボニルフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2-

フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (4 - メトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (4 - エトキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス (4 - フェノキシカルボニルフェニル) ビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - ブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリブロモフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - シアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジシアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリシアノフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - メチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - エチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリエチルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2 - フェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4 - ジフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、2, 2' - ビス (2, 4, 6 - トリフェニルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テ

トラフェニルビイミダゾール、4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミンが挙げられ、溶剤溶解性、製版性の点から2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-ブ  
5 ロパノン-1、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メチル-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノンを用いることが好ましい。

市販品としては、例えば、イルガキュア907、イルガキュア369(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)、ハイキュアABP(川口薬品製)、ビイミダゾール(黒  
10 金化成製)などが挙げられる。

重合開始剤(b)としては、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

重合開始剤(b)は、硬化性樹脂組成物中に通常、固形分比で、5~25重量%の範囲で配合するが、感度を十分に上げるためには10重量%以上、更に13重量%以上、特に  
15 20重量%以上とすることが好ましい。本発明においては、後述する酸性多官能光硬化性化合物(c)を含有するため、硬化性樹脂組成物の架橋密度及びアルカリ可溶性を悪化させることなく、重合開始剤(b)を10重量%以上に増量し感度を上げることが可能であり、優れた硬化性とアルカリ現像性が得られる。

なお、硬化性樹脂組成物を調製するにあたって、光重合開始剤(b)は、前記重合体(a)  
20 に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に硬化性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

(成分(b)以外の光重合開始剤)

本発明の硬化性樹脂組成物には、上記3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)以外の光重合開始剤を含有しても良い。

25 光重合開始剤(b)以外の光重合開始剤としては、例えば紫外線のエネルギーによりフ

リーラジカルを発生する化合物であって、ベンゾイン、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン誘導体又はそれらのエステルなどの誘導体；キサントン並びにチオキサントン誘導体；クロロスルフォニル、クロロメチル多核芳香族化合物、クロロメチル複素環式化合物、クロロメチルベンゾフェノン類などの含ハロゲン化合物；トリアジン類；フルオレノン類；  
5 ハロアルカン類；光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類；有機硫黄化合物；過酸化物などがある。好ましくは、イルガキュア 184、イルガキュア 651、ダロキュア ー 1173（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、アデカ 1717（旭電  
化工業株式会社製）などのケトン系及びビイミダゾール系化合物等を挙げることができる。  
これらの開始剤を 1 種のみ又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。2 種以上を  
10 併用する場合には、吸収分光特性を阻害しないようにするのがよい。

なお、硬化性樹脂組成物を調製するにあたって、上記光重合開始剤（b）以外の光重合開始剤も、前記共重合体（a）に最初から添加しておいてもよいが、比較的長期間保存する場合には、使用直前に硬化性樹脂組成物中に分散或いは溶解することが好ましい。

（酸性多官能光硬化性化合物（c））

15 本発明の硬化性樹脂組成物は、必須成分として 1 つ以上の酸性官能基と 3 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）（酸性多官能光硬化性化合物（c））を含有する。

酸性多官能光硬化性化合物（c）は、1 分子内に 1 つ以上の酸性基と 3 つ以上の光硬化性官能基を有し、分子サイズが比較的小さい化合物である。当該化合物（c）のポリスチ  
20 レン換算重量平均分子量は、通常 3,000 未満である。

光硬化性組成物のアルカリ可溶性と架橋密度を高める目的で、酸性官能基と光硬化性官能基をもつ共重合体（a）を増量しすぎると、粘度が上昇して塗布性が悪くなる。また、共重合体（a）に、酸性官能基をもたない光硬化性モノマーを多量に加えると、架橋密度が向上するが、アルカリ可溶性が落ちてしまうので、良好な現像性が得られ難くなる。

25 これに対し、酸性多官能光硬化性化合物（c）は、アルカリ可溶性に寄与する酸性官能

基、及び、硬化性樹脂組成物の架橋密度を向上させる3つ以上の光硬化性官能基の両方を分子内に有し、しかも、分子量が比較的小さい。そのため、組成物中に酸性官能基と光硬化性官能基をもつ共重合体（a）と共に酸性多官能光硬化性化合物（c）を配合することによって、組成物の粘度を上げずに、アルカリ可溶性と架橋密度を高めることができ、良好な塗布性、硬化性、及び、アルカリ現像性が得られる。

当該酸性多官能光硬化性化合物（c）を含有する硬化性樹脂組成物を用いる場合には、保護膜の平坦性が向上し、特に柱状スペーサーを形成する場合には、当該柱状スペーサーのパターンエッジ形状の精度が向上してエッジ形状が良好となり、また柱状スペーサーの上面面積（S2）と下面面積（S1）との比（S2/S1）が1以下で且つ0.4以上、更に好ましくは1以下で且つ0.5以上の良好な順テーパ形状を形成することができる。

酸性多官能光硬化性化合物（c）の酸性官能基及び光硬化性官能基としては、共重合体（a）の酸性官能基及び光硬化性官能基と同様でよい。

上記したような酸性多官能光硬化性化合物（c）としては、（1）水酸基含有多官能光硬化性化合物を二塩基酸無水物で変性することによりカルボキシ基を導入した多官能光硬化性化合物、或いは、（2）芳香族多官能光硬化性化合物を濃硫酸や発煙硫酸で変性することによりスルホン酸基を導入した多官能光硬化性化合物等を用いることができる。

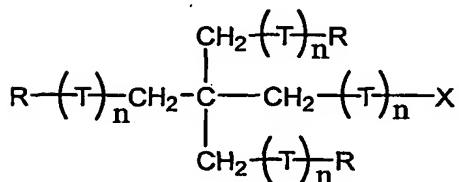
前記水酸基含有多官能光硬化性化合物としては、1つ以上の水酸基と3つ以上のエチレン性不飽和基を有する化合物が挙げられる。当該化合物の具体例としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールのトリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

前記二塩基酸無水物としては、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルーヘキサヒドロフタル酸無水物、フタル酸無水物、及びマレイン酸無水物等が挙げられる。

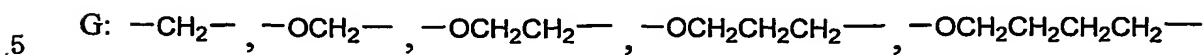
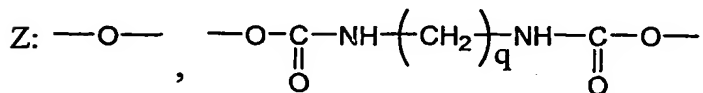
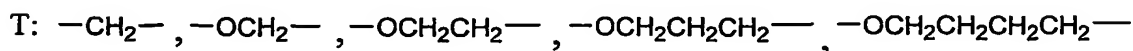
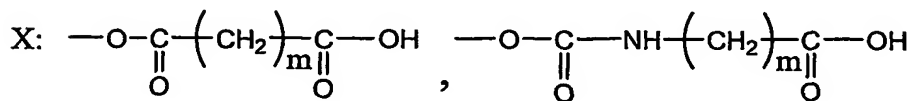
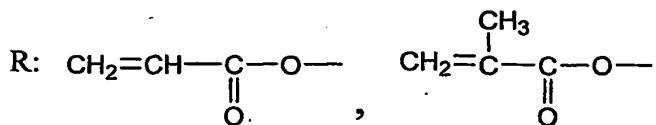
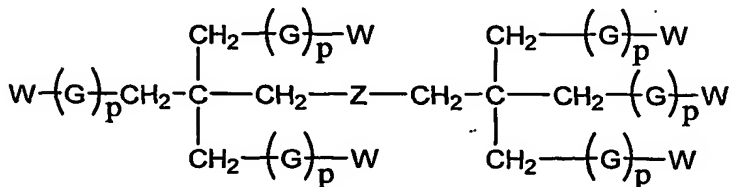
酸性多官能光硬化性化合物（c）としては、例えば、下記一般式（9）で表されるモノ

マー (c 1) または一般式 (10) で表されるモノマー (c 2)、さらには後述する一般式 (11) で表されるモノマー (c 3) を用いることが出来る。そのなかでも本アスペクトにおいては、一般式 (9) または (10) で表されるものが好ましい。なお、一般式 (9)、(10) において、T 又は G がオキシアルキレン基の場合には、炭素原子側の末端が R、X 及び W に結合する。

式 (9)



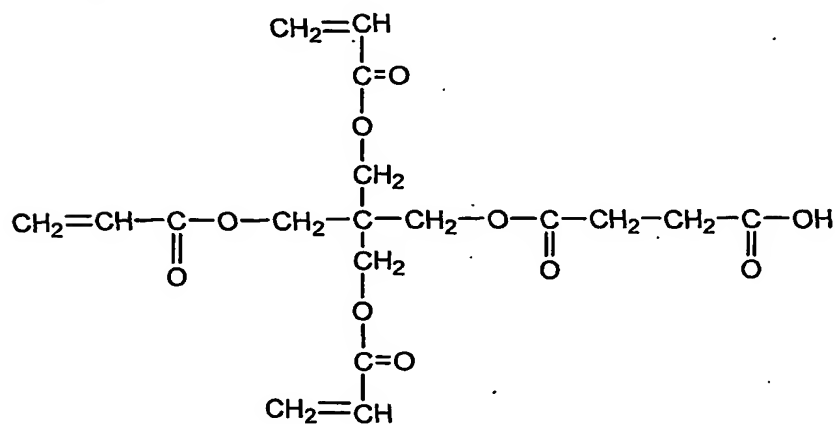
10 式 (10)



(式(9)中、 $n$ は0～14であり、 $m$ は1～8である。式(10)中、 $W$ は式(9)と同様の $R$ 又は $X$ であり、6個の $W$ のうち、3個以上の $W$ が $R$ である。 $p$ は0～14であり、 $q$ は1～8である。一分子内に複数存在する $R$ 、 $X$ 、 $T$ 、 $G$ は、各々同一であっても、異なっても良い。)

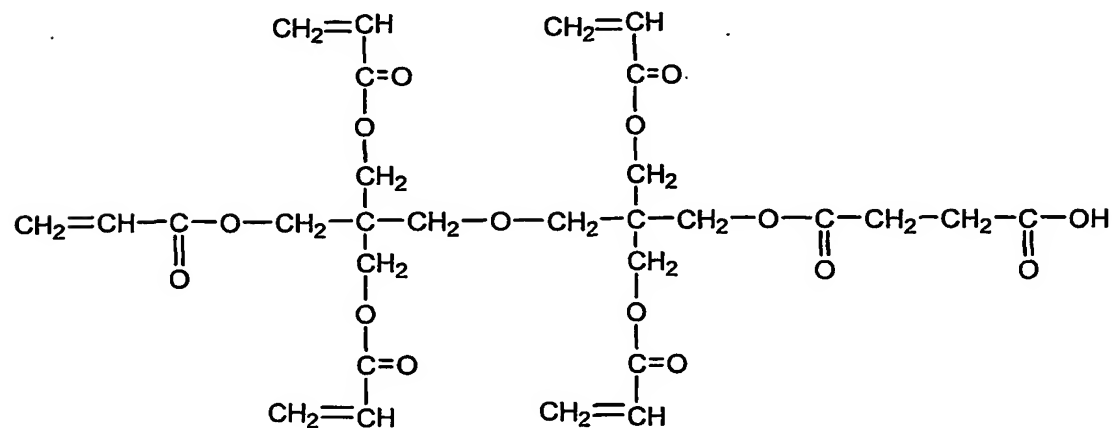
- 5 式(9)、(10)で表される酸性多官能光硬化性化合物(c)として、具体的には、下記式(12)～(17)で表されるものが挙げられ、中でも式(12)及び式(13)が好ましい。

式(12)



10

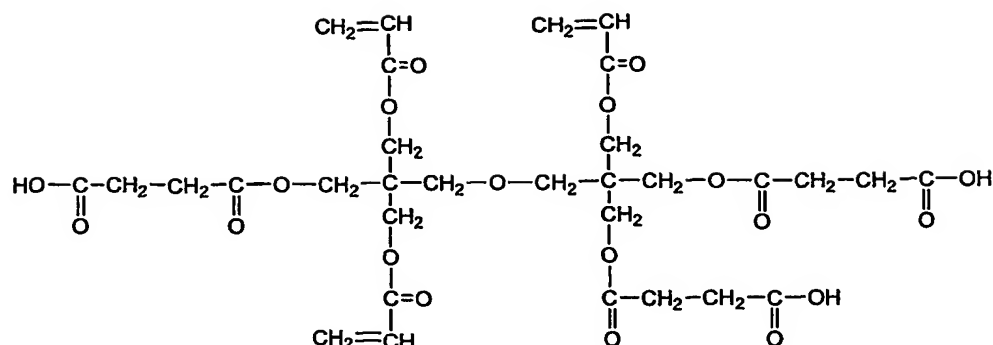
式(13)







式 (17)



式 (9)、(10) で表される酸性多官能光硬化性化合物 (c) の市販品としては、例  
 5 えば、東亜合成株式会社製のカルボキシル基含有 3 官能アクリレートである T O - 7 5 6、  
 及びカルボキシル基含有 5 官能アクリレートである T O - 1 3 8 2 が挙げられる。

本発明に係る硬化性樹脂組成物は、酸性多官能光硬化性化合物 (c) を固形分比で、3  
 ~ 3 0 重量%、更に 1 0 ~ 3 0 重量%含有することが好ましい。上記範囲内の含有量であ  
 れば、塗布適性を悪化することなく、樹脂組成物の硬化時の架橋密度を向上させると共に、  
 10 アルカリ現像性を向上させることができる。

(成分 (c) 以外の多官能光硬化性化合物 (d))

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、2 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合  
 物 (d) を含有する (以下、「多官能光硬化性化合物 (d)」という) ことができる。

上記酸性多官能光硬化性化合物 (c) は、架橋密度とアルカリ可溶性の両方を増大させ  
 15 るのに対し、多官能光硬化性化合物 (d) は架橋密度のみ増大させるので、これらを組み  
 合わせるにより、架橋密度とアルカリ可溶性を調節することができる。

本発明において多官能光硬化性化合物 (d) は、光硬化性官能基を一分子中に 2 つ以上、  
 好ましくは 3 つ以上有し、分子サイズが比較的小さい化合物である。当該化合物 (d) の  
 ポリスチレン換算重量平均分子量は、通常 3 0 0 0 未満である。多官能光硬化性化合物 (d)  
 20 の光硬化性官能基は、共重合体 (a) の光硬化性官能基と同様でよい。

光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を一分子中に2つ以上有する化合物としては、多官能アクリレート系のモノマー又はオリゴマーが好ましく用いられ、例えば、エチレングリコール（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンテトラ（メタ）アクリレート、テトラトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートなどを例示することができる。これらの成分は2種以上を組み合わせ使用してもよい。

多官能光硬化性化合物（d）を含有する場合に、その含有量は、硬化性樹脂組成物中に固形分比で通常は27重量%以下、好ましくは20重量%以下とする。酸性多官能光硬化性化合物（c）と多官能光硬化性化合物（d）の含有割合の関係は、塗膜の硬化性及び製版性の調整のし易さから、固形分で、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の和に対する前記酸性多官能光硬化性化合物（c）の重量比（ $(c) / [(c) + (d)]$ ）が0.1～1の範囲に入ることが好ましい。

また、前記共重合体（a）と、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の含有割合の関係は、固形分で、前記共重合体（a）と、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の和の重量比（ $(a) / [(c) + (d)]$ ）が1.5以下、更に1以下であることが好ましい。重量比（ $(a) / [(c) + (d)]$ ）を1.5以下とすることにより、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となるというメリットがある。

また、本発明の硬化性樹脂組成物には、反応希釈剤としてメチル（メタ）アクリレート、

エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルピロリドンなどの単官能性モノマーを添加してもよい。

（増感剤）

- 5 光感度の向上を期待したい場合には、増感剤を添加してもよい。用いる増感剤としては、スチリル系化合物或いはクマリン系化合物が好ましい。具体的には、2-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジエチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジメチルアミノスチリル）キノリン、4-（p-ジエチルアミノスチリル）キノリン、2-（p-ジメチルアミノスチリル）-3, 3-H-インドール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-3, 3-H-インドール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ベンズオキサゾール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-ベンズオキサゾール、2-（p-ジメチルアミノスチリル）ベンズイミダゾール、2-（p-ジエチルアミノスチリル）-ベンズイミダゾールなどが挙げられる。
- 10

- また、クマリン系化合物としては、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、4, 6-ジエチルアミノ-7-エチルアミノクマリン、3-（2-ベンズイミダゾリル）-7-N, N-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ（c）クマリン、7-アミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-8-トリフルオロメチル（1）ベンゾピラノー（9, 9a, 1-g h）-キノリジン-10-オン、7-エチルアミノ-6-メチル-4-トリフルオロメチルクマリン、1, 2, 3, 4, 5, 3H, 6H, 10H-テトラヒドロ-9-カルベトキシ（1）ベンゾピラノー（9, 9a, 1-g h）-キノリジン-10-オンなどが挙げられる。
- 15
- 20

（エポキシ樹脂）

- さらに本発明の硬化性樹脂組成物の中には、耐熱性、密着性、耐薬品性（特に耐アルカリ性）の向上を図る目的で、必要に応じて、エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物
- 25

(エポキシ樹脂)を配合することができる。エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂としてエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010（ジャパンエポキシレジン製）など、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてエピコート807（ジャパンエポキシレジン製）など、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としてEPPN201、202（日本化薬製）、エピコート154（ジャパンエポキシレジン製）など、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としてEOCN102、103S、104S、1020、1025、1027（日本化薬製）、エピコート180S（ジャパンエポキシレジン製）などを例示できる。さらに、環式脂肪族エポキシ樹脂や脂肪族ポリグリシジルエーテルを例示することもできる。

これらの中では、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の多くは高分子量体であるが、ビスフェノールAやビスフェノールFのグリシジルエーテルは低分子量体であり、そのような低分子量体は特に好ましい。また、グリシジル（メタ）アクリレート、オキセタン（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ（メタ）アクリレート等を樹脂骨格中に含むアクリル共重合体等も有効である。

このようなエポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常は0～60重量%、好ましくは5～40重量%含有される。エポキシ樹脂の含有量が5重量%未満では、保護膜に十分な耐アルカリ性を付与できない場合がある。一方、エポキシ樹脂の含有量が60重量%を超えると、エポキシ樹脂量が多くなりすぎ、硬化性樹脂組成物の保存安定性、現像適性が低下するので好ましくない。また、エポキシ樹脂は、硬化性樹脂組成物の乾燥塗膜のタックを除去するためにも有効であり、添加量3重量%程度で十分な効果が発現する。エポキシ樹脂は、露光・アルカリ現像後においても反応することなく塗膜中に残存している酸性基と、加熱処理によって反応し、塗膜に優れた耐アルカリ性を付与することになる。

## (その他の成分)

本発明に係る感光性組成物には、必要に応じて、その他の添加剤を1種又は2種以上配合することができる。そのような添加剤としては、次のようなものを例示できる。

a) 硬化促進剤(連鎖移動剤) : 例えば、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール等。

b) 高分子化合物からなる光架橋剤又は光増感剤 : 高分子光架橋・増感剤は、光架橋剤或いは光増感剤として機能し得る官能基を主鎖及び/又は側鎖中に有する高分子化合物であり、その例としては、4-アジドベンズアルデヒドとポリビニルアルコールとの縮合物、4-アジドベンズアルデヒドとフェノールノボラック樹脂との縮合物、4-(メタ)アクリロイルフェニルシンナモイルエステルの(共)重合体、1, 4-ポリブタジエン、1, 2-ポリブタジエン等を挙げることができる。

c) 分散助剤 : 例えば、銅フタロシアニン誘導体等の青色顔料誘導体や黄色顔料誘導体等。

d) 充填剤 : 例えば、ガラス、アルミナ等。

e) 密着促進剤 : 例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等。

f) 酸化防止剤 : 例えば、2, 2-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等。

g) 紫外線吸収剤 : 例えば、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、アルコキシベンゾフェノン等。

h) 凝集防止剤 : 例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、或いは各種の界面活性剤等。

i) 界面活性剤。

j) シランカップリング剤。

本発明の硬化性樹脂組成物には、塗料化及び塗布適性を考慮して、重合体（a）、光重合開始剤（b）、酸性多官能光硬化性化合物（c）等に対する溶解性が良好で、且つ、スピコーティング性が良好となるように沸点が比較的高い溶剤が含有される。使用可能な溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、N-プロピルアルコール、i-プロピルアルコールなどのアルコール系溶剤；メトキシアルコール、エトキシアルコールなどのセロソルブ系溶剤；メトキシエトキシエタノール、エトキシエトキシエタノールなどのカルピトール系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤；アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤；メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルピトールアセテート系溶剤；ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性アミド溶剤；γ-ブチロラクトンなどのラクトン系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレンなどの不飽和炭化水素系溶剤；N-ヘプタン、N-ヘキサン、N-オクタンなどの飽和炭化水素系溶剤などの有機溶剤を例示することができる。これらの溶剤の中では、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのセロソルブアセテート系溶剤；メトキシエトキシエチルアセテート、エトキシエトキシエチルアセテートなどのカルピトールアセテート系溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系溶剤；メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル系溶剤が特に好適に用いられる。特に好ましくは、MBA（酢酸-3-メトキシブチル、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ ）、PGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2$

CH(CH<sub>3</sub>)OCOCH<sub>3</sub>)、DMDG(ジエチレングリコールジメチルエーテル、H<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>)又はこれらを混合したものを使用することができ、これらを用いて固形分濃度を5～50重量%に調製する。

本発明の硬化性樹脂組成物を製造するには、前記共重合体(a)、光重合開始剤(b)、  
5 酸性多官能光硬化性化合物(c)、及び、その他の成分を適切な溶剤に投入し、ペイント  
シェーカー、ビーズミル、サンドグラインドミル、ボールミル、アトライターミル、2本  
ロールミル、3本ロールミルなどの一般的な方法で溶解、分散させればよい。なお、メイ  
ンポリマーである硬化性樹脂としては、合成反応後に有効成分である共重合体(a)を単  
離精製したものを用いるほか、合成反応により得られた反応液、その乾燥物などをそのま  
10 ま用いてもよい。

このようにして得られる硬化性樹脂組成物を何らかの支持体に塗布して塗膜を形成し、  
当該塗膜に紫外線、電離放射線等の活性化エネルギー線を照射すると、共重合体(a)の  
光硬化性官能基、酸性多官能光硬化性化合物(c)、及び必要に応じて多官能光硬化性化  
合物(d)が光重合反応を起こすと共に、共重合体(a)の分子間に架橋結合を形成し、  
15 硬化する。硬化した塗膜は、水酸化ナトリウム等のアルカリ現像液により現像することが  
できる。

本発明の硬化性樹脂組成物は、3級アミン構造を有する重合開始剤(b)の配合割合が  
高くても、酸性多官能光硬化性化合物(c)を配合することにより架橋密度とアルカリ可  
溶性を高くでき、しかも、酸性多官能光硬化性化合物(c)は多量に配合しても粘度が過  
20 度に高くない。従って、硬化性樹脂組成物を支持体上に均一に塗布することができ、  
露光時には感度が高く、少ない露光量で速やかに硬化し、硬化後の塗膜に硬度、強度、密  
着性、弾性変形率等の諸点で優れた物性を有し、現像速度、現像後の形状、残渣等のアル  
カリ現像性にも優れている。

本発明においては、次のような方法によって、硬化性樹脂組成物の露光感度を評価する  
25 ことができる。まず、基板上に硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて塗膜



を形成する。ここで、基板としては、透明ガラス基板のように露光、現像等の一連のパターン形成工程に支障を来たさないものであれば、特に問題なく使用できる。塗膜の厚さも特に制限はないが、通常は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の厚さとする。この塗膜を、適切な条件で、例えば $70 \sim 150^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 10$ 分間、プリベークする。プリベーク後、既知の照射強度で塗膜を露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「現像前膜厚」とする。

次に、プリベークした塗膜を適切な現像剤に接触させて未露光部を溶解、除去し、残った露光部を必要に応じて洗浄することによって、塗膜を現像する。ここで、現像剤の組成及び現像の条件は、試験される硬化性樹脂組成物に合わせて適切に選択する。現像剤としては、硬化性樹脂組成物の露光部（硬化した部分）はほとんど溶解せず、未露光部を完全に溶解できるものが好ましいことは言うまでもない。そして、現像された塗膜を、適切な条件で、例えば $180 \sim 280^\circ\text{C}$ で、 $20 \sim 80$ 分間、ポストベークする。ポストベーク後、塗膜の厚さを測定し、「最終硬化後膜厚」とする。

このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算する。

$$\text{残膜率 (\%)} = (\text{最終硬化後膜厚 } (\mu\text{m}) \div \text{現像前膜厚 } (\mu\text{m})) \times 100$$

一方、同じ硬化性樹脂組成物を前記と同様にして基板上に塗布、乾燥し、プリベークし、リファレンス用の塗膜を形成する。このリファレンス用塗膜を、当該塗膜が完全に硬化する照射強度で露光し、膜厚を測定する。この段階で測定した膜厚を「完全露光膜厚」とする。次に、完全露光した塗膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法でポストベークした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、「現像工程無しの最終膜厚」とする。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算する。

$$\text{リファレンス残膜率 (\%)} = (\text{現像工程無しの最終膜厚 } (\mu\text{m}) \div \text{完全露光膜厚 } (\mu\text{m})) \times 100$$

このようにして残膜率とリファレンス残膜率を算出し、残膜率が誤差範囲 $1\%$ としてリ

ファレンス残膜率と等しくなった最も小さい露光量を、硬化性樹脂組成物の最低露光量と決定する。この最低露光量が小さいほど感度が高いと評価できる。

本発明によれば、現像性が良好でありながらこのようにして決定される最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは80mJ/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは50mJ/cm<sup>2</sup>以下であるような非常に高感度の硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

本発明の硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネル用基板のセルギャップを維持するための凸状スペーサーを形成するのに特に適しているが、その他にも、TFTアレイ基板の平坦化膜、或いは、半導体デバイス用層間絶縁膜などの広範な分野でネガ型永久膜の形成材料として好適に用いることができる。

10 本発明に係る液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、前記本発明に係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

15 また、本発明に係る液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板及び前記液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基板であることを特徴とする。

図3は、本発明に係る液晶パネル用基板に属するカラーフィルターの一例（カラーフィルター103）を示す平面図であり、図4は、同じカラーフィルター103のA-A線における縦断面図である。

このカラーフィルター103は、透明基板5に所定のパターンで形成されたブラックマトリックス6と、当該ブラックマトリックス上に所定のパターンで形成した着色層7（7R、7G、7B）と、当該着色層を覆うように形成された保護膜8を備えている。保護膜上に必要に応じて液晶駆動用の透明電極9が形成される場合もある。カラーフィルター103の最内面、この場合には透明電極上には、配向膜10が形成される。

柱状スペーサー 12 は凸状スペーサーの一形状であり、ブラックマトリックス層 6 が形成された領域（非表示領域）に合わせて、透明電極 9 上の所定の複数箇所（図 3 では 5 箇所）に形成されている。柱状スペーサー 12 は、透明電極 9 上若しくは着色層 7 上若しくは保護膜 8 上に形成される。カラーフィルター 101 においては、保護膜 8 上に透明電極 9 を介して柱状スペーサーが海島状に形成されているが、保護膜 8 と柱状スペーサー 12 を一体的に形成し、その上を覆うように透明電極の層を形成しても良い。また、カラーフィルターがブラックマトリックス層を備えていない場合には、着色層を形成していない領域に柱状スペーサーを形成することができる。

カラーフィルター 103 の透明基板 5 としては、石英ガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、合成石英板、薄膜状乃至シート状のガラス等の可撓性のない透明なリジッド材、或いは、透明樹脂フィルム、光学用樹脂板等の可撓性を有する透明なフレキシブル材を用いることができる。この中で特にコーニング社製 1737 ガラスは、熱膨張率の小さい素材であり寸法安定性及び高温加熱処理における作業性に優れ、また、ガラス中にアルカリ成分を含まない無アルカリガラスであるため、アクティブマトリックス方式によるカラー液晶表示装置用のカラーフィルターに適している。

ブラックマトリックス層 6 は、表示画像のコントラストを向上させるために、着色層 7 R, 7 G, 7 B の間及び着色層形成領域の外側を取り囲むように設けられる。ブラックマトリックス層 6 を形成する方法としては、感光性レジストを用いてエッチングしパターンニングする方法と、遮光性粒子を含有する光硬化性樹脂組成物を用いてパターンニングする方法がある。

感光性レジストを用いる方法においては、先ず、透明基板 5 上に遮光層として、クロム等の金属薄膜をスパッタリング法又は真空蒸着法等の気相成長法により形成するか、又は、ポリイミド樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂にカーボンブラック等の遮光性粒子を含有する樹脂組成物からなる樹脂層をスピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の塗布法により形成する。このような金属薄膜又は遮光性樹脂からなる遮光層の上

に、公知のポジ型又はネガ型の感光性レジストを塗布して感光性レジスト層を形成し、ブラックマトリックス用のフォトマスクを介して露光、現像する。そして、現像により露出した部分の遮光層をエッチングし、残存する感光性レジストを除去することによって、ブラックマトリックス層6を形成することができる。

- 5      また、遮光性粒子を含有する硬化性樹脂組成物を用いる方法においては、まず、透明基板5上に、カーボンブラックや金属酸化物等の遮光性粒子を含有させた硬化性樹脂組成物を塗布し、必要に応じて乾燥させて感光性塗膜を形成し、当該塗膜をブラックマトリックス用のフォトマスクを介して露光、現像し、必要に応じて加熱処理を施すことによって、ブラックマトリックス層6を形成することができる。遮光性粒子と混合する光硬化性樹脂組成物としては、本発明に係る感光性組成物を用いてもよい。

ブラックマトリックス層の厚さは、金属薄膜の場合は1000～2000Å程度とし、遮光性樹脂層の場合は、0.5～2.5μm程度とする。

- 着色層7は、赤色パターン、緑色パターン及び青色パターンがモザイク型、ストライプ型、トライアングル型、4画素配置型等の所望の形態で配列されてなり、表示領域を形成する。着色層は、顔料分散法、染色法、印刷法、電着法等の公知の方法により形成することができるが、その中でも、顔料等の着色剤を含有した硬化性樹脂組成物を用いる顔料分散法により形成するのが好ましい。

- 顔料分散法による場合には、まず、硬化性樹脂組成物に顔料等の着色剤を分散させて、赤色用、緑色用、及び、青色用の光硬化性着色樹脂組成物を夫々調製する。次に、透明基板5上に、ブラックマトリックス層6を覆うように、ある色、例えば光硬化性赤色樹脂組成物をスピコート等の公知の方法で塗布して光硬化性赤色樹脂層を形成し、赤色パターン用フォトマスクを介して露光を行い、アルカリ現像後、クリーンオープン等で加熱硬化することにより赤色着色層7Rを形成する。その後、緑色用、及び、青色用の光硬化性着色樹脂組成物を順次用いて同様にして各色をパターンニングして、緑色着色層7G及び青色着色層7Bを形成する。

着色層の厚さは、通常0.5～2.5 $\mu$ m程度とする。また、赤色着色層7Rが最も薄く、緑色着色層7G、青色着色層7Bの順に厚くなるというように各色の着色層の厚さを変えて、各色ごとに最適な液晶層厚みに設定してもよい。

保護膜8は、カラーフィルターの表面を平坦化すると共に、着色層7に含有される成分  
5 が液晶層に溶出するのを防止するために設けられる。保護膜8は、公知のネガ型の光硬化性透明樹脂組成物又は熱硬化性透明樹脂組成物を、スピンコーター、ロールコーター、スプレイ、印刷等の方法により、ブラックマトリックス層6及び着色層7を覆うように塗布し、光又は熱によって硬化させることによって形成できる。保護膜を形成するための光硬化性透明樹脂組成物としては、前記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いることが好まし  
10 い。本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いる場合には、平坦性が良好な保護膜を形成することができる。

保護膜の厚さは、樹脂組成物の光透過率、カラーフィルターの表面状態等を考慮して設定し、例えば、0.1～2.0 $\mu$ m程度とする。スピンコーターを使用する場合、回転数は500～1500回転/分の範囲内で設定する。

15 保護膜上の透明電極膜9は、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO）等、およびそれらの合金等を用いて、スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等の一般的な方法により形成され、必要に応じてフォトリソストを用いたエッチング又は治具の使用により所定のパターンとしたものである。この透明電極の厚みは20～500nm程度、好ましくは100～300nm程度とすることができる。

20 凸状スペーサーは、カラーフィルター103をTFTアレイ基板等の液晶駆動側基板と貼り合わせた時にセルギャップを維持するために、基板上の非表示領域に複数設けられる。凸状スペーサーの形状及び寸法は、基板上の非表示領域に選択的に設けることができ、所定のセルギャップを基板全体に渡って維持することが可能であれば特に限定されない。凸状スペーサーとして図示したような柱状スペーサー12を形成する場合には、2～10 $\mu$   
25 m程度の範囲で一定の高さを持つものであり、突出高さ（パターンの厚み）は液晶層に要

求される厚み等から適宜設定することができる。また、柱状スペーサー 12 の太さは 5 ~ 20  $\mu\text{m}$  程度の範囲で適宜設定することができる。また、柱状スペーサー 12 の形成密度（密集度）は、液晶層の厚みムラ、開口率、柱状スペーサーの形状、材質等を考慮して適宜設定することができるが、例えば、赤色、緑色及び青色の各画素の 1 組に 1 個の割合で必要充分なスペーサー機能を発現する。このような柱状スペーサーの形状は柱状であればよく、例えば、円柱状、角柱状、截頭錐体形状等であっても良い。

凸状スペーサーは、本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて形成することができる。すなわち、先ず、本発明に係る硬化性樹脂組成物の塗工液をスピンコーター、ロールコーター、スプレー、印刷等の方法により透明基板上に直接、又は、透明電極等の他の層を介して塗布し、乾燥して、光硬化性樹脂層を形成する。スピンコーターの回転数は、保護膜を形成する場合と同様に 500 ~ 1500 回転/分の範囲内で設定すればよい。次に、この樹脂層を凸状スペーサー用フォトマスクを介して露光し、アルカリ液のような現像液により現像して所定の凸状パターンを形成し、この凸状パターンを必要に応じてクリーンオープン等で加熱処理（ポストバーク）することによって凸状スペーサーが形成される。

凸状スペーサーは、カラーフィルター上に直接又は他の層を介して間接的に設けることができる。例えば、カラーフィルター上に ITO 等の透明電極又は保護膜を形成し、その上に凸状スペーサーを形成しても良いし、カラーフィルター上に保護膜と透明電極をこの順に形成し、さらに透明電極上に凸状スペーサーを形成しても良い。

本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いる場合には、パターンエッジ形状が良好で、且つ、凸状スペーサーの上面面積（ $S_2$ ）と下面面積（ $S_1$ ）との比（ $S_2/S_1$ ）が 1 以下で且つ 0.4 以上の良好な順テーパー形状の凸状スペーサーを形成することができる。

配向膜 10 は、カラーフィルターの内面側に、着色層 7 を備える表示部及びブラックマトリックス層 6 や柱状スペーサー 12 を備える非表示部を覆うように設けられる。配向膜は、ポリイミド樹脂等の樹脂を含有する塗工液をスピンコート等の公知の方法で塗布し、乾燥し、必要に応じて熱や光により硬化させた後、ラビングすることによって形成できる。

このようにして得られたカラーフィルター１０３（表示側基板）と、ＴＦＴアレイ基板（液晶駆動側基板）を対向させ、両基板の内面側周縁部をシール剤により接合すると、両基板は所定距離のセルギャップを保持した状態で貼り合わされる。そして、基板間の間隙部に液晶を満たして密封することにより、本発明に係る液晶パネルに属する、アクティブマトリックス方式のカラー液晶表示装置が得られる。

カラーフィルター１０３に代表される液晶パネル用基板を相手側基板と貼り合わせるには、室温セル圧着法を適用するのが好ましい。液晶パネルの従来のセル組立工程では、まず、エポキシ硬化剤等の熱硬化剤を用い、スペーサービーズを散布したアレイ基板上にカラーフィルター基板を、或いは、スペーサービーズを散布したカラーフィルター基板上にアレイ基板を高温下で圧着し、その後、真空下で基板間に液晶を注入、封止する方法により行うのが一般的であった。しかし、このような方法ではパネルの組立工程が多いために製造速度や歩留まりの低下が起き易い。また、中型乃至小型液晶パネルの場合には画素数が少ないため、駆動容量も小さく、従って駆動ドライバーをパネルの三辺に実装するだけで足り、残る一辺から液晶を注入することができるのに対して、高精細の大型液晶パネルの場合には画素数が多くなり、大きな駆動容量が必要となる。そのため、パネルの四辺にドライバー実装エリアが必要となり、液晶の注入時にドライバー実装エリアが液晶に触れたりすると、液晶の汚染による信頼性の低下を招き易い。

ＯＤＦ（One Drop Fill）法は、基板上に液晶を滴下した後、対向する基板を所定のセルギャップを空けた状態で一度に貼合わせる方法であり、従来はスペーサービーズによるセルギャップの不均一、シール材の接着強度不足、液晶汚染等の問題が障害となっていたために工業的応用を図ることが困難であったが、近年、凸状スペーサーの開発やその信頼性の向上、接着性の良好な光硬化型シール材の開発などの状況を踏まえ、工業的な製造への応用が期待されるようになってきた。本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて形成された凸状スペーサーは、精度が良く、良好なテーパー形状を有し、高いセルギャップ精度を持つため、このようなＯＤＦ法で常温セル圧着を行なう場合にも好適に用いることができ

る。

また、完成した液晶パネルは、高いセルギャップ精度を持つため表示ムラを阻止できる。従って、本発明に係る液晶パネルは、表示ムラを生じにくく、画像品質に優れている。

以上、カラーフィルターを例にとって本発明の液晶パネル用基板を説明したが、本発明はモノクロのカラーフィルターのような、カラーフィルター以外の表示側基板に適用することができるし、TFTアレイ基板や単純マトリックス方式の駆動基板のように液晶駆動側基板に適用することもできる。TFTアレイ基板等の液晶駆動側基板に適用する場合には、液晶駆動側基板上のスペーサーは、組み合わせる表示側基板のブラックマトリックス層と重なり合う領域（非表示領域）に設けられる。さらに本発明は、有機EL表示用基板のような液晶パネル以外の表示用基板のカラーフィルターに適用することもできる。

#### 第一アスペクトの実施例（実施例Aシリーズ）

##### （製造例A1）重合体A1の合成

重合槽中にベンジルメタクリレートを15.6重量部、スチレンを37.0重量部、アクリル酸を30.5重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを16.9重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）を220重量部、仕込み、攪拌し溶解させた後、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を0.8重量部、添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、85℃で2時間攪拌し、さらに100℃で1時間反応させた。さらに得られた溶液に2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを16.9重量部、トリエチルアミンを0.5重量部、及び、ハイドロキノンを0.1重量部、添加し、100℃で5時間攪拌し、目的とする重合体A1（固形分35.0%）を得た。

##### （実施例A1～A2、比較例A1～A3）

実施例A1、比較例A1は、保護層用樹脂組成物として、実施例A2、及び比較例A2、A3は、柱状スペーサー用樹脂組成物として、第A1表に示す割合で、ポリマー、モノマ



一、添加剤、開始剤、及び溶剤を混合して調製した。

第A1表

	化合物又は商品名	実施例		比較例		
		A 1	A 2	A 1	A 2	A 3
重合体	製造例A1の重合体A1 (固形分35%)	25.7	38.6	25.7	51.4	59.1
光硬化性化合物	S R 399 E *1	0	0	15	22.5	22.5
酸性多官能 光硬化性化合物	T O 1382 *2	15	22.5	0	0	0
エポキシ樹脂	エピコート180 S 70 *3	3	0	3	0	0
重合開始剤	イルガキュア907 *4	1.5	0	1.5	0	0
	2,2'-ビス(4-メチルフェニル)-4,4'-ジ テトラフルオロエタン *5	1.5	0	1.5	0	0
	イルガキュア369 *6	0	9	0	4.5	1.8
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	53.3	29.9	53.3	21.6	16.6
合 計 (wt%)		100	100	100	100	100

- 5 \*1 日本化薬  
 \*2 東亜合成  
 \*3 ジャパンエポキシレジン  
 \*4 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ  
 \*5 黒金化成  
 10 \*6 チバ・スペシャルティ・ケミカルズ

### <評価>

#### (製版性の評価)

- 実施例A1、A2及び比較例A1～A3で得られた樹脂組成物について、10cm画の  
 15 ガラス基板上に、スピンコーター（MIKASA製、形式1H-DX2）により1.5μmの厚  
 さに塗布した。この塗膜をホットプレート上で100℃、3分間プリベークした。所定の  
 形状、大きさ、及び間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマス  
 クを配置してプロキシミティアライナにより紫外線を100mJ/cm<sup>2</sup>で照射した基板  
 を0.05重量% KOH水溶液を用いてスプレー現像した時に、現像に要する時間、残渣、  
 20 端面残り、及び密着性を評価した。ここで、端面残りとは、スピンコートした際に厚くな  
 った外周部の溶け残りの有無をいい、樹脂組成物の現像性が良好か否かを判断することが  
 できる。

## (感度の評価)

10 cm画のガラス基板上に、実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物をスピンコーター（MIKASA製、形式1H-DX2）により、塗布、乾燥し、乾燥膜厚2  $\mu$ mの塗膜を形成した。この塗膜をホットプレート上で90°C、3分間加熱した。加熱後、塗膜から100  $\mu$ mの距離にフォトマスクを配置して2.0 kWの超高圧水銀ランプを装着したUVライナー（大日本スクリーン製、形式MA 1200）によって、同一塗膜を4等分した各領域のそれぞれに、25、35、50、100 mJ/cm<sup>2</sup>の強度（405 nm照度換算）で紫外線を照射した。

紫外線の照射後、これら4つの各領域から、寸法が約1 mm×3 mmの矩形状に塗膜を削り取ってガラス基板を部分的に露出させ、触針式表面粗度測定装置（日本アネルバ（株）製、Dektak 1600）により各照射領域の膜厚を測定し、現像前膜厚とした。

次いで、塗膜の露光部に0.05 wt %の水酸化カリウム水溶液をスピン現像機（Applied Process Technology, INK, MODEL: 915）にて60秒間散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で60秒間水洗することにより現像した。現像後、露光部の膜をクリーンオープン（忍足研究所（株）製、SCOV-250 Hy-So）により、200°Cで30分間加熱した。そして、得られた膜の各領域の膜厚を、前述したのと同じ方法で測定し、最終硬化後膜厚とした。

このようにして測定された現像前膜厚と最終硬化後膜厚とから次式に従って、残膜率を計算した。

$$\text{残膜率 (\%)} = (\text{最終硬化後膜厚 (\mu m)} \div \text{現像前膜厚 (\mu m)}) \times 100$$

一方、リファレンス残膜率を、次のようにして決定した。まず、塗膜の全面に100 mJ/cm<sup>2</sup>の強度で露光したこと以外はサンプルと同じ方法で、硬化性樹脂組成物の完全露光膜厚を測定した。次に、100 mJ/cm<sup>2</sup>露光した塗膜を現像はせずに、サンプルと同じ方法で加熱だけした後、得られた膜の膜厚を前述したのと同じ方法で測定し、現像工程無しの最終膜厚とした。そして、測定された完全露光膜厚と現像工程無しの最終膜厚

とから次式に従って、リファレンス残膜率を計算した。

$$\text{リファレンス残膜率 (\%)} = (\text{現像工程無しの最終膜厚} (\mu\text{m}) \div \text{完全露光膜厚} (\mu\text{m})) \times 100$$

このようにして算出された残膜率が誤差範囲 1 % としてリファレンス残膜率と等しくな  
5 った最も小さい露光量を、硬化性樹脂組成物の最低露光量と決定した。

実施例 A 1、A 2 及び比較例 A 1 ~ A 3 について、製版性を評価し、更に実施例 A 2 及  
び比較例 A 3 について、感度を評価した。評価結果を第 A 2 表に示す。

第 A 2 表

		実施例 A 1	実施例 A 2		
製版性	現像時間	25s	35s	比較例 A 1	比較例 A 2
	残渣	○	○		
	端面残り	○	○		
	密着性	○	○		
感度(最低露光量)		—	40mJ/cm <sup>2</sup>	比較例 A 3	比較例 A 3
製版性	現像時間	40s	60s		
	残渣	△	△		
	端面残り	△	×		
	密着性	○	○		
感度(最低露光量)		—	—	100mJ/cm <sup>2</sup>	

— : 評価を行わず

本発明に係る実施例 A 1 (酸性多官能硬化性化合物 (c) を使用) の製版性は優れてい  
たのに対し、酸性多官能硬化性化合物 (c) の代わりに同量の光硬化性化合物 (d) のみ  
を用いた比較例 A 1 は、本発明の実施例 A 1 に比べて製版性に劣るものであった。

3 級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) を固形分で 12.8 % 含有する実施例 A 2  
についても良好な製版性が得られることが明らかになった。また、実施例 A 2 は、通常用  
いられる程度の光重合開始剤量である比較例 A 3 に比べて、感度が向上することが明らか  
になった。

酸性官能基を有する共重合体 (a) を増量しても、酸性多官能硬化性化合物 (c) を用  
いずに光硬化性化合物 (d) のみを用いた比較例 A 2 は、本発明の実施例に比べて製版性

に劣るものであった。

(実施例 A 3 : 液晶パネル用基板の作製)

#### (1) ブラックマトリックスの形成

- 5 厚み 1. 1 mm のガラス基板 (旭硝子 (株) 製 AL 材) 上に第 A 3 表に示すブラックマトリックス用樹脂組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約 1 μm の遮光層を形成した。当該遮光層を、超高圧水銀ランプで遮光パターンに露光した後、0. 05 % 水酸化カリウム水溶液で現像し、その後、基板を 180℃の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して遮光部を形成すべき領域にブラックマトリックスを形成した。

10

第 A 3 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
黒顔料	TMブラック#9550	大日精化工業	14
分散剤	Disperbyk111	ビックケミー	1.2
重合体	VR60	昭和高分子	2.8
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	3.5
添加剤	L-20	総研化学	0.7
重合開始剤	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	1.6
その他の 重合開始剤	4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン		0.6
	2,4-ジエチルオキサントン		0.2
溶剤	エチレングリコールモノエーテル		75.4
合 計 (wt%)			100

#### (2) 着色層の形成

- 15 前記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、第 A 4 表に示す赤色パターン用樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布 (塗布厚み 1. 5 μm) し、その後、70℃のオーブン中で30分間乾燥した。

次いで、赤色パターン用樹脂組成物の塗膜から 100 μm の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより 2. 0 kW の超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する領域のみに紫外線を 10 秒間照射した。次いで、0. 05 wt % 水酸化カ

リウム水溶液（液温 23℃）中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、赤色パターン用樹脂組成物の塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 180℃の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して赤色画素を形成すべき領域に赤色のレリーフパターンを形成した。

- 5 次に、第 A 5 表の緑色パターン用樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、緑色画素を形成すべき領域に緑色のレリーフパターンを形成した。

さらに、第 A 6 表の青色硬化性樹脂組成物を用いて、赤色のレリーフパターン形成と同様の工程で、青色画素を形成すべき領域に青色のレリーフパターンを形成し、赤（R）、緑（G）、青（B）の 3 色からなる着色層を形成した。

10

第 A 4 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
赤顔料	C. I. ピグメントレッド 177		4.8
黄顔料	C. I. ピグメントイエロー 139		1.2
分散剤	アジスパー PB821	味の素	3
重合体	製造例 A 1 の重合体 A 1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
重合開始剤	イルガキュア 907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル 1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート		78
合 計 (wt%)			100

第A5表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
緑顔料	C. I. ピグメントグリーン36		4.2
黄顔料	C. I. ピグメントイエロー138		1.8
分散剤	アゾスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例A1の重合体A1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
重合開始剤	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート		78
合計 (wt%)			100

第A6表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
青顔料	C. I. ピグメントブルー15:6		6
分散剤	アゾスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例A1の重合体A1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
酸性多官能光硬化性化合物	TO1382	東亜合成	
重合開始剤	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート		78
合計 (wt%)			100

## 5 (3) 保護膜の形成

着色層を形成したガラス基板上に、実施例A1の保護層用樹脂組成物をスピンコーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚2 $\mu$ mの塗膜を形成した。

保護層用樹脂組成物の塗膜から100 $\mu$ mの距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより2.0kWの超高圧水銀ランプを用いて着色層の形成領域に相当する

10 領域のみに紫外線を10秒間照射した。次いで、0.05wt%水酸化カリウム水溶液(液

温 23℃) 中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、保護層用樹脂組成物の塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 200℃の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して保護膜を形成し、本発明の液晶パネル用基板に属するカラーフィルターを得た。

5 (4) スペーサーの形成

着色層を形成したガラス基板上に、実施例 A 2 で得られた柱状スペーサー用樹脂組成物をスピンドーティング法により塗布、乾燥し、乾燥膜厚 5 μm の塗膜を形成した。

柱状スペーサー用樹脂組成物の塗膜から 100 μm の距離にフォトマスクを配置してプロキシミティアライナにより 2.0 kW の超高圧水銀ランプを用いて、ブラックマトリックス上のスペーサーの形成領域のみに紫外線を 10 秒間照射した。次いで、0.05 wt % 水酸化カリウム水溶液 (液温 23℃) 中に 1 分間浸漬してアルカリ現像し、柱状スペーサー用樹脂組成物の塗膜の未硬化部分のみを除去した。その後、基板を 200℃の雰囲気中に 30 分間放置することにより加熱処理を施して固定スペーサーを形成し、本発明のスペーサー付きカラーフィルターを得た。

15 (実施例 A 4 : 液晶パネルの作製)

実施例 A 3 で得られたカラーフィルターの固定スペーサーを含む表面に、基板温度 200℃でアルゴンと酸素を放電ガスとし、DC マグネトロンスパッタリング法によってITO をターゲットとして透明電極膜を形成した。その後、更に透明電極膜上にポリイミドよりなる配向膜を形成した。

20 次いで、前記カラーフィルターと、TFT を形成したガラス基板とを、エポキシ樹脂をシール材として用い、150℃で 0.3 kg/cm<sup>2</sup> の圧力をかけて接合してセル組みし、TN 液晶を封入して、本発明の液晶パネルを作製した。

(比較例 A 4 : 液晶パネル用基板の作製)

25 実施例 A 3 において、実施例 A 1、A 2 の樹脂組成物を用いた代わりに比較例 A 1、A 2 の樹脂組成物を用いたほかは、実施例 A 3 と同様に液晶パネル用基板を作製した。

## (比較例 A 5 : 液晶パネルの作製)

実施例 A 4 において、実施例 A 3 のカラーフィルターを用いた代わりに比較例 A 4 の液晶パネル用基板を用いたほかは、実施例 A 4 と同様に液晶パネルを作製した。

## (テーパー形状の評価)

- 5 実施例 A 3 及び比較例 A 4 で得られたスペーサーの形状を SEM 写真から観察した。各スペーサーの側面を撮影した SEM 写真を、図 5、図 6 に示す。更に SEM 写真から上面面積 (S 2) と下面面積 (S 1) を算出し、そのテーパー形状 ( $S 2 / S 1$ ) を評価した。その結果を、現像時間と併せて第 A 7 表に示す。

10 第 A 7 表

	現像時間 (s)	S2/S1
実施例 A 3	35	0.89
比較例 A 4	60	0.38

- 実施例 A 3 は、現像性が良く、正確でパターンエッジ形状が良好な  $S 2 / S 1$  が 0.89 の順テーパーの凸状スペーサーであった。一方、実施例に用いた酸性多官能光硬化性化合物 (c) の代わりに、同量の通常用いられる多官能光硬化性化合物のみを用いた比較例
- 15 A 4 は、現像性が悪く、パターンエッジ形状に劣るもので、 $S 2 / S 1$  が 0.38 の逆テーパー形状であった。

## (液晶パネル表示ムラ評価)

実施例 A 4、比較例 A 5 で得られた液晶パネルを用いて、用いた硬化性樹脂組成物の違いによる表示むらの有無を観察した。

- 20 実施例 A 4 は表示ムラがなく、画像品質に優れていた。それに対し、比較例 5 は表示ムラの点で実施例 A 4 に劣るものであった。

以上説明したように、本発明の第一アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、



少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）を配合してなるものである。

5      上記共重合体（a）は、少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有するため、アルカリ可溶性（現像性）及び架橋密度を高める硬化性の両方の役割を有するが、共重合体（a）の分子内に導入できる酸性官能基と光硬化性官能基の量には限界がある。また、組成物中に共重合体（a）を増量しすぎると、組成物の粘度が上昇するという問題がある。

10      これに対し本発明の第一アスペクトにおいては、上記共重合体（a）に酸性多官能光硬化性化合物（c）を加えるので、感度を向上させるために3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）を増量しても、組成物中に酸性官能基と光硬化性官能基が多量に存在し、組成物中の粘度も過度に上昇しない。また、組成物中の酸性官能基が多量であるから、3級アミン構造によるアルカリ現像性に対する悪影響も組成物全体からみれば小さくなる。従  
15      って、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

従って、本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、露光感度が高く現像性が良好で、精密で正確なパターンを形成することができ、残渣が少ない上、パターン形成の所用時間を短縮化し、カラーフィルター製造ラインの製造速度を向上させることが可能である。

20      そして、本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板に用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するためのスペーサーを形成するためのコーティング材料として適している。すなわち、本アスペクトの硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた現像性により平坦性の高い保護膜、及び正確で寸法安定性に優れた柱状スペーサーを  
25      形成することができる。

本アスペクトにおいて提供される液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

本アスペクトの液晶パネル用基板は、上記本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて保護膜又はスペーサーを形成するので、平坦性の高い保護膜又は正確でパターンエッジ形状が良好な凸状スペーサーを有し、液晶パネルを組み立てたときに表示ムラを生じさせ難い。

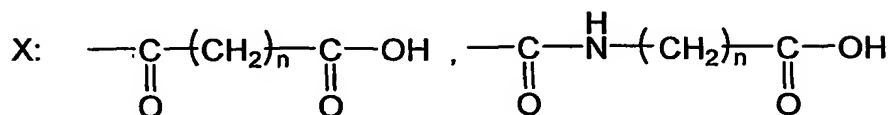
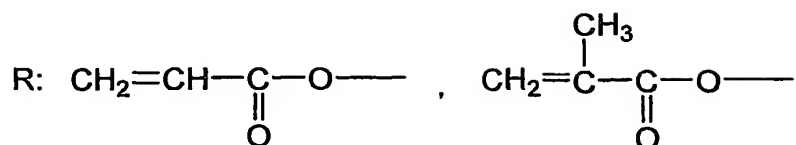
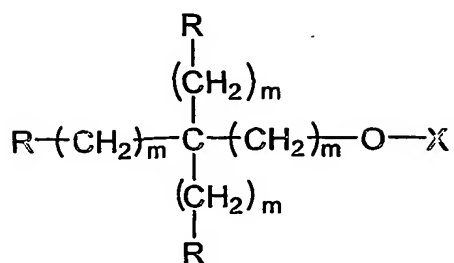
また、本アスペクトに係る液晶パネルは、カラーフィルター等の表示側基板及びTFT  
10 アレイ基板等の液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基板により構成されているので、セル圧着時及びその後の取り扱い時においてセルギャップを正確且つ均一に維持することができる。

従って、本アスペクトに係る液晶パネルは、表示ムラを生じさせにくく、画像品質に優れている。

## 15 <第二アスペクト>

本発明の第二アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、上記した第一アスペクトの硬化性樹脂組成物において、酸性多官能光硬化性化合物(c)として、下記式(11)  
20 で表される酸性基含有モノマー(c3)を用いることを特徴とするものである。

式 (11)



(式中のm、nは、それぞれ別個に、1以上の整数を表す。)

- 5 第二アスペクトにおいては、酸性多官能光硬化性化合物(c)として、式(11)で表される酸性基含有モノマー(c3)を用いること以外は、第一アスペクトと同様に組成物を調製し、用いることが出来る。以下においては、第一アスペクトと共通する部分は省略し、本アスペクトに特徴ある点について述べることにする。

(酸性基含有モノマー(c3))

- 10 酸性基含有モノマー(c3)は、エチレン性不飽和結合を3つ有する3官能モノマーであり、酸性基としてカルボキシル基が導入されている。酸性基含有モノマー(c3)は、分子内に3個のアクリロイル基と1個の水酸基を有するモノマーと分子内に1個の酸無水物基を有する化合物等とを反応させることにより合成される。具体的には、ペンタエリスリトールトリアクリレートと、無水コハク酸、無水1-ドデセニルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラメチレン無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メ
- 15

チルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水テトラ  
ブロモフタル酸、無水クロレンジク酸、無水トリメリット酸等の酸無水物を、N, N-  
ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、  
ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイ  
ド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、  
酸化亜鉛等の触媒の存在下、60~110℃で1~20時間反応させることにより得る事  
ができる。

この酸性基含有モノマー(c3)は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用する  
こともできる。いずれの場合でも、感光性組成物によって形成された塗膜のアルカリ現像  
性の向上や、硬化時の架橋密度を向上させるために上記式(11)で表される酸性基含有  
モノマー(c3)の含有量を高めたときのアルカリ現像性の向上を図るうえからは、上記  
式(11)中のRが $\text{CH}_2=\text{CHCOO}-$ 、Xが $-\text{CO}((\text{CH}_2)_2)\text{COOH}$ 、mが1、  
及びnが2である酸性基含有モノマー(c3)を用いることが特に好ましい。

本アスペクトの感光性組成物は、上記の式(11)で表される酸性基含有モノマー(c  
3)に、バインダー樹脂として上記第一アスペクトにおいて述べた共重合体(a)を組み  
合わせて調製することができる。

共重合体(a)は、感光性組成物の固形分全量に対して、通常、1~50重量%程度の  
割合で配合することができる。

このとき、当該感光性組成物に顔料を分散させない状態下では、バインダー樹脂と酸性  
基含有モノマーとの合計量に対する酸性基含有モノマーの重量百分率を概ね90%にまで  
増大させたとしても、0.01~2.00重量%の水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、  
炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム水溶液等のアルカリ現像液による現像性が良好な  
塗膜を容易に形成することができる。

また、上記の感光性組成物に顔料を分散させた状態下では、たとえ当該顔料として有機  
顔料を用いた場合でも、バインダー樹脂と酸性基含有モノマーとの合計量に対するバイン

ダー樹脂の重量百分率が概ね 20%以上であれば、バインダー樹脂に対する顔料の重量百分率を概ね 60%にまで増大させても、上記のアルカリ現像液による現像性が良好な塗膜を容易に形成することができる。

ここで、アルカリ現像液による現像性が良好であるとは、現像開始から塗膜の未露光部の  
5 溶解始め時間が 20 秒以内で、溶解終わり時間が溶解始めから 15 秒以内であり、さらにパターンを維持できる現像時間が溶解終わりから 20 秒間以上あることを意味する。

(多官能光硬化性化合物 (d))

第二アспектにおいて、成分 (c) 以外の多官能光硬化性化合物 (d) として 2 官能乃至 3 官能の多官能モノマーを用いる場合は、その配合割合を、光硬化性樹脂組成物の固  
10 形分全量に対して、概ね 0~40 重量%の範囲内とすることが好ましい。また、4 官能以上の多官能モノマーを用いる場合は、光硬化性樹脂組成物の固形分全量に対して、概ね 0~20 重量%の範囲内で配合することが好ましい。4 官能以上の多官能モノマーを配合することにより、塗膜の強度や下地層に対する密着性を向上させることが可能である。

2 官能の多官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリ  
15 コール、ヘキサジオール等のアルキレングリコールのジアクリレート又はジメタクリレート類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールのジアクリレート又はジメタクリレート類を例示することができる。

3 官能の多官能モノマーとしては、例えば、具体的には、トリメチロールプロパントリ  
アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ  
20 アクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート等の 3 価以上の多価アルコールのトリアクリレート又はトリメタクリレート類を例示することができる。

4 官能以上の多官能モノマーとしては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペン  
タエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、  
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレ  
25 ート等を例示することができる。

### (着色剤)

カラーフィルターの基板上に、本発明に係る感光性組成物を用いて着色層のような着色パターンを形成する場合には、感光性組成物中に着色剤を配合する。形成しようとする着色層の色、例えば赤色（R）、緑色（G）、青色（B）等に合わせて、有機着色剤及び無機着色剤の中から任意のものを選んで使用することができる。

有機着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。また、無機着色剤としては、例えば、無機顔料、体質顔料等を用いることができる。これらの中で有機顔料は、発色性が高く、耐熱性も高いので、好ましく用いられる。

有機顔料及び無機顔料の具体例としては、後述の第四アスペクトにおいて挙げられているものを本アスペクトにおいても用いることが出来る。

本アスペクトにおいて、着色剤は、硬化性樹脂組成物中に概ね60重量%以下の範囲内で、好ましくは概ね50重量%以下の範囲内で、適宜配合することができる。着色剤の配合割合が前記範囲を上回ると、硬化性樹脂組成物によって形成した塗膜のアルカリ現像性が低くなりすぎて、高いパターンニング精度の下に所望の着色層を形成することが困難になることがある。

### (分散剤)

本発明に係る感光性組成物に着色剤を配合する場合には、着色剤を均一且つ安定して分散させるために、当該感光性組成物中に分散剤を配合してもよい。分散剤としては、後述する第四アスペクトにおいて用いられるものを、本アスペクトにおいても同様に用いることが出来る。

第二アスペクトの硬化性樹脂組成物は、第一アスペクトと同様の方法により調製することができる。

この硬化性樹脂組成物を何らかの支持体に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜に紫外線、電離放射線等の活性化エネルギー線を選択的に照射すると、活性化エネルギー線が照射された領域と照射されなかった領域との間で、アルカリ現像液に対する溶解性に相違が生じ

る。すなわち、活性化エネルギー線が照射された領域では内部に架橋結合が形成されるので、アルカリ現像液に対する溶解性が相対的に低くなり、活性化エネルギー線が照射されなかった領域では内部に架橋結合が形成されないため、アルカリ現像液に対する溶解性が相対的に高くなる。

- 5      このとき、第二アスペクトの硬化性樹脂組成物では、前記式(11)で表される酸性基含有モノマー(c3)によって露光感度が向上していることから、例えば酸性基含有モノマー(c3)に代えて従来の5官能モノマーを用いた場合と比べて、アルカリ現像液への溶解性の点で露光領域と非露光領域とが画然と区分される。また、上記の酸性基含有モノマー(c3)の含有量を増大させた場合や、有機顔料等の着色剤の含有量を増大させた場合でも、非露光領域のアルカリ現像性が良好に保たれる。

10      このため、露光後にアルカリ現像処理を行うことにより、実質的に非露光領域のみを溶解させて除去することができる。その結果として、上記の塗膜を高いパターンニング精度の下に容易にパターンニングすることができる。

- 15      このような技術的効果を奏する第二アスペクトの硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターの着色層、当該着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルでのセルギャップを維持するための凸状スペーサー(柱状スペーサー)を形成するのに特に適しており、その他にも、TFTアレイ基板の平坦化膜、或いは、半導体デバイス用層間絶縁膜等の広範な分野で、ネガ型永久膜の形成材料として好適に用いることができる。

- 20      例えば、液晶パネルで使用される柱状スペーサーは、通常、下面(下地層側の面)の面積 $S_1$ と上面の面積 $S_2$ との間に $S_2 \leq S_1$ なる関係が成立している形状を有していることが望まれるわけであるが、第二アスペクトの硬化性樹脂組成物を用いれば、このようないわゆるテーパ形状の凸状パターンも容易に形成することができる。

- 25      また、高画質、高精細な液晶パネルを得るうえからは個々の画素を微細化する必要があり、そのためにはカラーフィルターにおける個々の着色層の微細化を図ると共に、各着色層での着色剤(多くの場合、有機顔料)の高濃度化を図ることが望まれるわけであるが、

本アスペクトの硬化性樹脂組成物を用いれば、このような着色層も高いパターンニング精度の下に形成することができる。

さらに、いわゆる端面残り、すなわち、スピンコート法によって形成された塗膜にアルカリ現像処理を施したときに、塗膜縁部の相対的な膜厚が不可避免的に厚くなることに起因して当該縁部に未現像（未溶解）の領域が残る現象も、容易に抑制することができる。

第二アスペクトにおいては図3及び図4に示すようなカラーフィルターの着色層、保護層及びスペーサーのうち、少なくとも1つが前述した本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いて形成される。

上記の硬化性樹脂組成物によって着色層7を形成する場合には、当該着色層7における顔料の濃度を高めた場合でも、或いはパターンの微細化を図った場合でも、高いパターンニング精度を容易に得ることができる。また、上記の感光性組成物によってスペーサー、特に柱状スペーサー12を形成した場合には、微細化を図った場合でも高強度のものを高いパターンニング精度の下に容易に形成することができる。

したがって、高画質、高精細な液晶表示装置を得るうえからは、前述した第二アスペクトに係る感光性組成物を用いて着色層及びスペーサーの少なくとも一方を形成することが好ましく、特に、前記の感光性組成物を用いて着色層及びスペーサーの両方を形成することが好ましい。

次に、第二アスペクトの液晶パネル用基板を、図3及び図4を参照しながら説明する。この液晶パネル用基板は、基板上の非表示領域に複数のスペーサーを設けてなり、当該スペーサーが前述した本発明に係る感光性組成物を硬化させて形成されたものである。

周知のように、表示装置に使用される液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板（背面側基板）とを対向させ、これらの基板間にスペーサーによって規定されるギャップ（セルギャップ）を形成してここに液晶を封入したものである。

例えば、上述のカラーフィルター103（表示側基板）と、多数の画素電極及び薄膜トランジスタ（TFT）を備えたTFTアレイ基板（液晶駆動側基板：背面側基板）とを対



向させ、これらの基板間に柱状スペーサー 12 によって規定されるギャップ（セルギャップ）を形成してここに液晶を封入することにより、アクティブマトリックス方式のカラー液晶表示装置が得られる。

ここで、セルギャップを規定するための柱状スペーサー 12 は、カラーフィルター 10  
5 3 に必ず設けなければならないというものではなく、液晶駆動側基板（背面側基板）に設けることもできる。どちらの基板に柱状スペーサーを設けても、所望のセルギャップを確保することが可能である。いずれにしても、柱状スペーサーは非表示領域に設けられる。

なお、本発明において液晶パネル用基板とは、液晶パネルを構成する 2 枚の基板のうち  
でスペーサー（柱状スペーサー）が設けられている方の基板を指す。したがって、前述し  
10 たカラーフィルターは、本発明に係る液晶パネル用基板の一形態である。

第二アスペクトの液晶パネル用基板では、本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物によって  
スペーサーが形成されているので、当該スペーサーを微細化した場合でもパターンング  
精度を高め易いと共に、その強度を高め易い。したがって、この液晶パネル用基板は、高  
画質、高精細な液晶パネルを得るうえで好適である。

15 次に、第二アスペクトの液晶パネルについて説明すると、この液晶パネルでは、表示側  
基板が上述した本発明に係るカラーフィルターによって構成されているか、又は、液晶駆  
動側基板（背面側基板）が上述した本発明の液晶パネル用基板によって構成されている。

液晶パネルの組立て方法は特に限定されるものではないが、大型の液晶パネルを得よう  
とする場合には、すでに説明した O D F（One Drop Fill）法によって組み立てることが  
20 好ましい。

第二アスペクトに係る液晶パネルでは、表示側基板及び液晶駆動側基板（背面側基板）  
のいずれかに、前述した本発明に係る感光性組成物を用いてスペーサー（柱状スペーサー）  
が形成されているので、当該スペーサーの微細化を図った場合でも高強度のものを高いパ  
ターニング精度の下に容易に形成することができる。したがって、液晶パネルの高画質化  
25 及び高精細化を図り易い。

なお、液晶パネルを作製するにあたって、前述した本発明に係る感光性組成物を用いて表示側基板及び背面側基板のいずれかにスペーサー（柱状スペーサー）を形成すれば、当該液晶パネルが白黒表示用の液晶パネルであっても、また、背面側基板がカラーフィルターを兼ねているものであっても、あるいは横電界型のものであっても、その高画質化及び

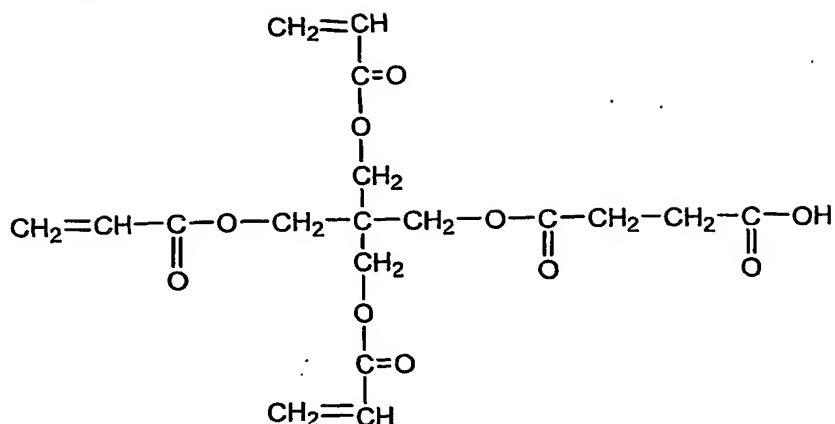
5 高精細化を図ることが容易になる。

## 第二アスペクトの実施例（実施例Bシリーズ）

### （実施例B1）

- 10 下記材料を室温で攪拌、混合し、感光性組成物を得た。
- ・ 緑色顔料（ゼネカ社製のモノストラルグリーン6Y-CL）：4.4重量部
  - ・ 黄色顔料（BASF社製のパリオートルイエローD1819）：2重量部
  - ・ 分散剤（味の素製のアジスパーPB821）：3重量部
  - ・ 酸性基含有モノマー（a）（東亜合成株式会社製のTO756）\*1：4重量部
- 15
- ・ バインダー樹脂\*2：4.6重量部
  - ・ 光重合開始剤1（チバ・スペシャリティー社製のイルガキュア907）：2.8重量部
  - ・ 光重合開始剤2（黒金化成社製の2,2-ビス（o-クロロフェニル）-4,5,4',5'-テトラフェニルー1,2'-ビイミド）：1.2重量部
  - ・ 溶剤（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：78重量部。
- 20 \*1：上記の酸性基含有モノマー（a）は、下式（18）によって表されるものであり、このモノマーは、前記式（11）で表される酸性基含有モノマー（c3）の1つである。

式(18)



- \* 2: 上記のバインダー樹脂は、重合槽中にベンジルメタクリレートを15.6重量部、
- 5 スチレンを37.0重量部、アクリル酸を30.5重量部、2-ヒドロキシメチルメタクリレート
- を16.9重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)を220重量部仕込み、これらを攪拌し溶解させた後に2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロ
- ニトリル)を0.8重量部添加し、均一に溶解させてから窒素気流下85℃で2時間攪拌
- し、さらに100℃で1時間反応させることによって得た溶液に、2-メタクリロイルオ
- 10 キシエチルイソシアネートを16.9重量部、トリエチルアミンを0.5重量部、及びハ
- イドロキノン
- を0.1重量部添加し、その後100℃で5時間攪拌して得たものである(固
- 形分35%)。

## (比較例B1)

- 酸性基含有モノマー(c3)に代えて、酸性基が導入されていない5官能モノマー(日
- 15 本化薬社製のSR399E)を4重量部用い、且つ光重合開始剤1の配合量を1.4重量
- 部に、光重合開始剤2の配合量を0.6重量部に、溶剤の配合量を80重量部にそれぞれ
- 変更した以外は実施例B1と同様にして、感光性組成物を得た。

## &lt;現像性の評価&gt;

- 10cm×10cmのガラス基板上に、スピンコーター(MIKASA社製、形式1H
- 20 -DX2)により、実施例B1又は比較例B1で得た感光性組成物を1.5μmの厚さに

塗布した。この塗膜をホットプレート上で100℃、3分間プリベークした。所定の形状、大きさ、及び間隔を有する露光パターンを形成できるように設計されたフォトマスクを塗膜上に配置し、プロキシミティアライナにより紫外線を100mJ/cm<sup>2</sup>照射して露光

5 (現像時間60s及び100s)を行い、凸部パターンを形成した。

このときの現像性(溶け始め時間、溶け終わり時間、パターン維持時間)、現像後の残渣の有無、端面残りの有無、及び、形成された凸部パターンの形状を、実施例B1の感光性組成物と比較例B1の感光性組成物とで比較した。結果を表B1に示す。

なお、残渣の有無、及び端面残りの有無の評価基準は次の通りである。

10 <残渣の有無>

○: 残さが全く無い。

△: 投光機を用いた場合には残渣が確認できる。

×: 投光機を用いずとも残渣が確認できる。

<端面残りの有無>

15 ○: 端面残りが全く無い。

△: 基板角部のみに端面残りが有る。

×: 基板辺部に端面残りが有る。

また、凸部パターンの形状観察においては、凸部パターンの下面(下地層(ガラス基板)側の面)の面積S<sub>1</sub>と上面の面積S<sub>2</sub>との間にS<sub>2</sub><S<sub>1</sub>なる関係が成立する場合には、  
20 順テーパー形状であることを意味し、その逆に、S<sub>2</sub>>S<sub>1</sub>なる関係が成立する場合には、逆テーパー形状であることを意味する。

表 B 1

		感光性組成物	
		実施例 B 1	比較例 B 1
現像性	溶け始め時間	10 秒	25 秒
	溶け始めからの溶け終り時間	10 秒	20 秒
	溶け終りからのパターン保持時間	65 秒	40 秒
残渣の有無		○	△
端面残りの有無		○	△
凸部パターンの形状		$S2 < S1$	$S2 > S1$

表 B 1 に示したように、実施例 B 1 の感光性組成物は、着色剤（緑色顔料及び黄色顔料）の含有量が合計で 6.4 重量%と高く、且つモノマー含有量が 4 重量%と高いにも拘わらず、比較例 B 1 の感光性組成物に比べて良好なアルカリ現像性を有しており、残渣の発生や端面残りも実質的にないものである。また、順テーパー状に容易にパターンニングすることが出来るものでもある。

したがって、実施例 B 1 の感光性組成物は、柱状スペーサーやカラーフィルターの着色層等を高いパターンニング精度の下に微細に形成するための材料として好適であると共に、強度の高い微細パターンを高いパターンニング精度の下に形成するための材料としても好適である。

以上説明したように、第二アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は前記式（1）で表される酸性基含有モノマー（c3）を含んでいるので、顔料を含有させた場合でもアルカリ現像性に優れた塗膜を形成することができ、且つ硬化後の強度を高め易いものである。この硬化性樹脂組成物は、例えば液晶パネルにおける着色層、保護層、又はスペーサーの材料として好適であり、特に、液晶パネルの高画質化、高精細化を図るうえで有用である。

また、第二アスペクトにより提供されるカラーフィルターは、当該カラーフィルターを構成している着色層、保護層、又はスペーサーが上記の硬化性樹脂組成物を用いて形成されているので、着色層、保護層、又はスペーサーのパターンニング精度を高め易い。そのため、このカラーフィルターを用いれば、高画質、高精細な液晶パネルを得ることが容易に

なる。

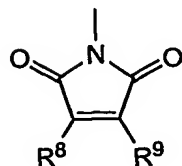
第二アスペクトにより提供される液晶パネル用基板は、上記の硬化性樹脂組成物を用いて形成されたスペーサーを備えたものであり、このスペーサーは、その強度及びパターンニング精度を高め易いものである。そのため、この液晶用パネルを用いれば、高画質、高精細な液晶パネルを得ることが容易になる。

そして、第二アスペクトにより提供される液晶パネルは、表示側基板として上記のカラーフィルターを備えているか、液晶駆動側基板（背面側基板）として上記の液晶パネル用基板を備えたものである。上述の理由から、高画質、高精細な液晶パネルを得ることが容易なものである。

### <第三アスペクト>

本発明の第三アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、上記した第一アスペクトの硬化性樹脂組成物において、前記共重合体（a）として、下記式（19）で表される環状イミド基を備えた構成単位を含むイミド基含有共重合体（a1）を用いることを特徴とするものである。

式（19）



（式中、 $R^8$ 及び $R^9$ は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。）

第三アスペクトの硬化性樹脂組成物を何らかの支持体に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜に紫外線、電子線等の活性化エネルギー線を照射すると、イミド基含有共重合体 (a 1) の環状イミド基、及び、酸性多官能光硬化性化合物 (c) の光硬化性基、さらには、イミド基含有共重合体 (a 1) に含まれる場合がある光硬化性基、必要に応じて配合される多官能光硬化性化合物 (d) が光ラジカル重合反応を起こすと共に、環状イミド基同士で二量化反応を起こすことにより、イミド基含有共重合体の分子間に架橋結合を形成し、硬化する。硬化後は、イミド基含有共重合体 (a 1) 及び酸性多官能光硬化性化合物 (c) がそれぞれ酸性官能基を有しているので、アルカリ現像により微細なパターンを形成することができる。

- 10 硬化性樹脂組成物の架橋密度及びアルカリ可溶性を上げるために、バインダーポリマーの分子内に導入できる光硬化性基と酸性官能基の量には限界がある。また、光硬化性基と酸性官能基を有するバインダーポリマーを単純に増量することにより架橋密度及びアルカリ可溶性を上げようとする、硬化性樹脂組成物の粘度が上昇するので、塗工適性が損なわれやすい。また、硬化性樹脂組成物に多官能モノマーを配合する場合には、架橋密度を
- 15 上げることができるが、アルカリ可溶性を上げることができない。

- これに対し本アスペクトにおいては、上記イミド基含有共重合体 (a 1) に酸性多官能光硬化性化合物 (c) を加えるので、アルカリ現像性を低下させることなく架橋反応の反応点密度を上げることが出来、組成物の粘度も過度に上昇しない。また、環状イミド基は反応性が高いため、樹脂組成物の感度を向上させることができる。更に、本アスペクトに
- 20 用いられるイミド基含有共重合体 (a 1) に含まれるイミド基は光照射によりラジカルを発生し光二量化反応をする性質を持ち、それ自体が、光重合開始機能を有している。そのため、本発明の硬化性樹脂組成物ではイミド基含有共重合体を含むことから、3級アミン構造を有する重合開始剤 (b) の使用量を少なくすることが可能であり、相対的に架橋性成分の割合を多くできるメリットを有する。従って、感度、光硬化性、アルカリ現像性の
- 25 何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。さらに、本アスペクトの硬化性

樹脂組成物は、環状イミド基を導入したことによって、硬化後に室温での弾性が高いため、  
 パターンの塑性変形が起こりにくい点で優れており、特に、凸状スペーサーを形成するの  
 に適している。

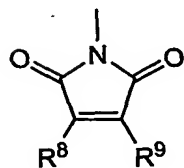
従って、本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、精密で正確で硬化後の諸物性にも優れた  
 5 パターンを形成することができ、残渣が少ない上、露光感度が非常に高く、短い露光時間  
 で硬化させることが可能であるため、パターン形成の所用時間を短縮化し、カラーフィル  
 ター製造ラインの製造速度を向上させることが可能である。

第三アスペクトにおいては、前記共重合体 (a) としてイミド基含有共重合体 (a 1)  
 を用いること以外は、第一アスペクトと同様に組成物を調製し、用いることが出来る。以  
 10 下においては、第一アスペクトと共通する部分は省略し、本アスペクトに特徴ある点につ  
 いて述べることとする。

(イミド基含有共重合体 (a 1))

本発明においては、バインダー成分として、少なくとも、下記式 (19) で表される環  
 状イミド基を備えた構成単位と酸性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有す  
 15 るイミド基含有共重合体 (a 1) を用いる。

式 (19)



20 (式中、 $R^8$  及び  $R^9$  は、それぞれ独立した炭素数 4 以下のアルキル基であるか、どちら  
 か一方が水素原子で他方が炭素数 4 以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つと  
 なって炭素環を形成する基である。)

イミド基含有共重合体 (a 1) は、光硬化性官能基として環状イミド基を有し、環状イ

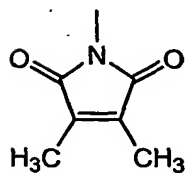


ミド基は、通常光硬化性官能基として用いられるエチレン性不飽和結合よりも反応性が高いため、これを樹脂組成物のメインポリマーとして用いることによって、より高感度の組成物が得られる。また、イミド基含有共重合体（a 1）は、親水性が高いため、酸性多官能光硬化性化合物（c）との相溶性が高く、塗布した塗膜の均一性が高いというメリットがある。更に、イミド基含有共重合体（a 1）を含有すると、硬化後には室温で高弾性のパターンが得られる。

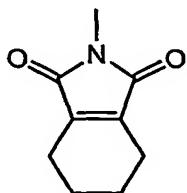
式（19）で表される環状イミド基を備えた構成単位（環状イミド基含有単位）は、光硬化反応の感度、硬化した塗膜の耐熱性や耐薬品性、硬化後の室温での弾性変形率や総変形率、及び、その他の物性に寄与する成分である。その含有割合は、これらの諸物性、硬化性樹脂組成物に要求される感度の程度、及び、スペーサーとして用いられる場合には室温での弾性変形率や総変形率を考慮して調整される。環状イミド基含有単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、主鎖連結を形成するためのエチレン性不飽和結合を環状イミド基と共に有する化合物を使用することができる。

式（19）で表される環状イミド基としては、例えば、下記式（19 a）乃至式（19 c）で表されるものを例示することができる。

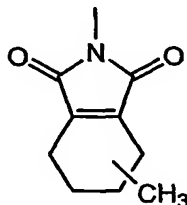
式（19 (a) ~ 19 (c)）



19(a)



19(b)

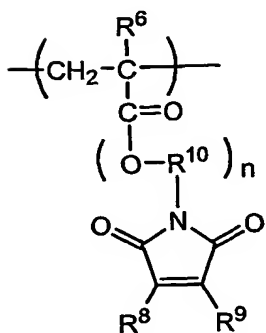


19(c)

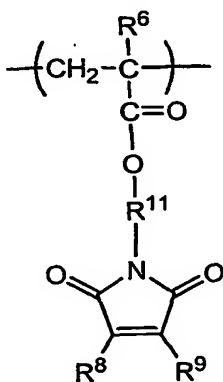
また、式（19）で表される環状イミド基を有する構成単位としては、下記式（20 a）乃至（20 c）で表されるものを例示することができる。これらの式（20 a）乃至（2

0 c) で表される構成単位が他の主鎖構成単位と連結することにより、環状イミド基を含有するペンダント構造を共重合体分子に導入することができる。

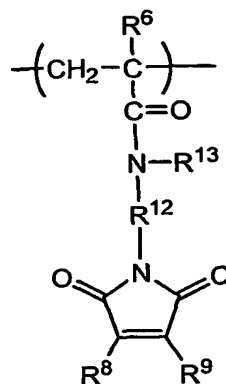
式 (20 (a) ~ 20 (c))



20 (a)



20 (b)



20 (c)

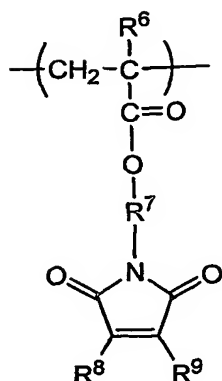
5

10

(式中、 $R^6$ は水素原子又はメチル基である。 $R^8$ 及び $R^9$ は前記した通り、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。 $R^{10}$ は炭素数1~6のアルキレン基であり、 $n$ は1~6の整数である。 $R^{11}$ はシクロアルキレン基である。 $R^{12}$ はアルキレン基又はシクロアルキレン基である。 $R^{13}$ は水素原子又はアルキル基である。)

これらの構成単位の中でも下記式(21)で表される環状イミド基含有単位が好ましい。

式 (21)



(式中、 $R^6$ は前記した通り水素原子又はメチル基である。 $R^7$ は炭素数1～6のアルキレン基である。 $R^8$ 及び $R^9$ は前記した通り、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

酸性官能基を有する構成単位としては、上述した式(3)で表される構成単位が好ましい。

10 イミド基含有共重合体(a1)が、更に、前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位を含有する場合には、イミド基含有共重合体(a1)の分子中に架橋性官能基として環状イミド基とそれ以外の光硬化性官能基とが共存するため、架橋反応の反応点密度が高くなり、硬化後の塗膜強度、耐熱性、耐薬品性等の諸物性が更に優れた硬化性樹脂組成物が得られる。

15 前記環状イミド基を除く光硬化性官能基を備えた構成単位(光硬化性官能基含有単位)の含有割合は要求される光硬化性の程度及び硬化後の諸物性により調整される。

前記環状イミド基を除く光硬化性官能基としては、光硬化反応が開始又は促進される官能基を利用することができる。なお、本発明において光硬化とは、紫外線や可視光線等の放射線、電子線等の粒子線、或いは放射線と粒子線の性質を併せ持つエネルギー線の照射  
20 による硬化反応のことをいう。

具体的には、光ラジカル重合、光ラジカル二量化等の光ラジカル反応により硬化する官能基が好ましく、エチレン性不飽和結合を有する（メタ）アクリル基等の光ラジカル重合性官能基が特に好ましい。

光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を備えた構成単位（エチレン性不飽和結合含有単位）としては、上述した式（１）又は式（２）で表される構成単位が好ましい。

上記イミド基含有共重合体（a 1）は、さらにアルコール性水酸基を備えた構成単位（アルコール性水酸基含有単位）を含んでいてもよい。アルコール性水酸基を備えた構成単位（アルコール性水酸基含有単位、例えばアルコール性水酸基含有メチレン基やアルコール性水酸基含有メチン基）は、硬化性樹脂を光硬化させる時に、環状イミド基の水素引き抜き効果によりラジカルを発生させ、環状イミド基及びアルコール性水酸基含有単位の反応性を高くする構成単位である。なお、アルコール性水酸基は、環状イミド基含有単位中に含まれていてもよい。

アルコール性水酸基を有する構成単位を重合体の主鎖へと導入するために使用される単量体としては、エチレン性不飽和結合とアルコール性水酸基を有する化合物を使用することができ。

アルコール性水酸基含有単位としては、上述した式（６）で表される構成単位が好ましい。

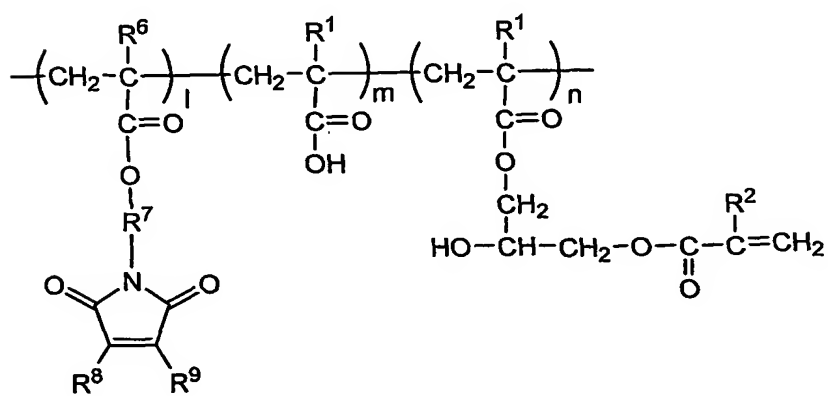
上記共重合体は、さらに芳香族炭素環を備えた構成単位（芳香族炭素環含有単位）を含んでいてもよい。芳香族炭素環含有単位としては、上述した式（７）で表されるものが好ましい。

上記共重合体は、さらにエステル基を備えた構成単位（エステル基含有単位）を含んでいてもよい。エステル基含有単位としては、上述した式（８）で表されるものが好ましい。

各構成単位をイミド基含有共重合体（a 1）の主鎖へと導入するために使用される単量体は、各構成単位ごとに、それぞれ例示したものを単独でも、また２種以上を混合して使用してもよい。

特に好ましい環状イミド基含有共重合体としては、下記式(22)又は下記式(23)で表されるランダム共重合体又はブロック共重合体、特にランダム共重合体を例示することができる。なお、これらの共重合体の主鎖は、必要に応じて他の主鎖構成単位を含んでいてもよい。

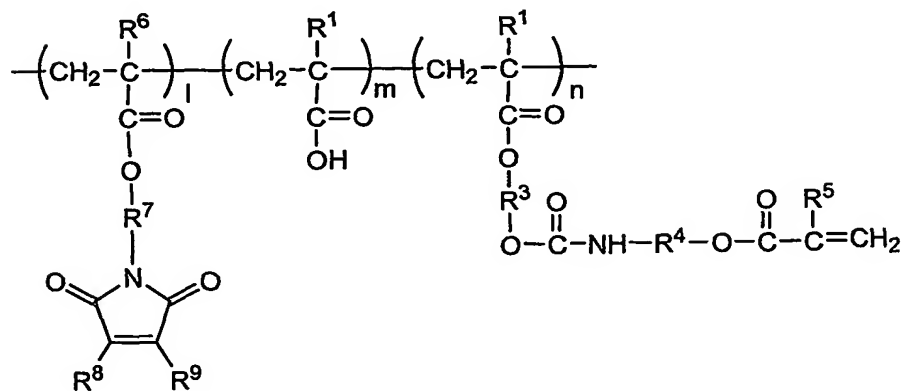
式(22)



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^6$ 乃至 $\text{R}^9$ は前記と同じであり、 $\text{R}^1$ は各々同一でも異なっていて

10 も良い。 $l$ 、 $m$ 、 $n$ は整数である。)

式(23)



15 (式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 乃至 $\text{R}^5$ 、及び $\text{R}^6$ 乃至 $\text{R}^9$ は前記したのと同じであり、 $\text{R}^1$ は各々同

一でも異なっているとしても良い。l、m、nは整数である。)

本発明において、イミド基含有共重合体(a)の分子構造を構成する各構成単位の含有割合は適宜調節されるが、環状イミド基含有単位の含有割合が少なすぎる場合には光硬化反応の感度が十分に向上せず、特にスペーサーを形成する場合には硬化後の室温での弾性変形率と総変形率を良好な範囲に調節することが困難となる。一方、環状イミド基含有単位の含有割合が多すぎる場合には、塗膜表面の硬化のみが促進し、塗膜内部が十分に硬化しないという問題がある。また、酸性官能基含有単位が少なすぎる場合にはアルカリ可溶性が不十分となり、多すぎる場合には溶剤溶解性が低下するという問題がある。また、光硬化性官能基含有単位が少なすぎる場合には硬化性が不十分となり、一方、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する構成単位が多すぎる場合には基板密着性が低下するという問題がある。

具体的には、単量体としての仕込み量換算で、イミド基含有共重合体(a1)中の環状イミド基含有単位の含有割合を10モル%~90モル%、特に40モル%~80モル%の範囲で調節することにより、弾性変形率、総変形率、光硬化反応性等の環状イミド基含有単位が関与する物性を最適化することができる。

具体的には、前記式(22)の共重合体の場合であれば、単量体としての仕込み量換算で、環状イミド基含有単位を10モル%~90モル%程度、酸性官能基含有単位及びエチレン性不飽和結合のペンダント連結部位としての(メタ)アクリル酸を5モル%~85モル%程度、及び、エチレン性不飽和結合のペンダント導入単位としてのグリシジル酸(メタ)アクリレート

を5モル%~45モル%程度とする。

また、前記式(23)の共重合体の場合であれば、単量体としての仕込み量換算で、環状イミド基含有単位を10モル%~90モル%程度、酸性官能基含有単位としての(メタ)アクリル酸を8モル%~88モル%程度、アルコール性水酸基含有単位及びエチレン性不飽和結合のペンダント連結部位としてのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを1モル%~81モル%程度、及び、エチレン性不飽和結合のペンダント導入単位としてのイソ

シアネート化合物を 1 モル%～45 モル%程度とする。

イミド基含有共重合体 (a1) に導入される酸性官能基と環状イミド基 (他の光硬化性官能基を有する場合には、環状イミド基とそれ以外の光硬化性官能基の総量) の量は、上記共重合割合の範囲に制約されるために限界があるが、本アспектにおいては、酸性多官能光硬化性化合物 (c) を加えることによって、硬化性組成物中の酸性官能基と光硬化性官能基の量を非常に大きくすることができる。

共重合体 (a) の合成方法はすでに述べたとおりであり、イミド基含有共重合体 (a1) も同様の方法で合成することができる。

イミド基含有共重合体 (a1) は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってよい。イミド基含有共重合体 (a1) の重量平均分子量、及び酸価も、共重合体 (a) と同様である。

本発明において硬化性樹脂組成物には、イミド基含有共重合体 (a1) を固形分比で、通常 5～40 重量%、更に 10～30 重量%含有させることが好ましい。イミド基含有共重合体 (a1) 自体は架橋性成分であるが、多すぎると共重合体 (a1) よりも架橋密度を高める効果が高い酸性多官能光硬化性化合物 (c)、それ以外の多官能光硬化性化合物 (d) の割合が相対的に少なくなるため、イミド基含有共重合体 (a1) の含有量が 40 重量%を超えると、硬化後の塗膜の架橋密度が不十分となり、好ましい機械強度が得られない。一方、イミド基含有共重合体 (a1) の含有量が 5%未満では、塗工液の現像性が悪くなり、その結果、現像ムラ、残渣の発生等の問題を生じる場合があり、更に、当該硬化性樹脂組成物を用い、露光、現像を行って形成したパターンの弾性変形率が小さくなり、広い温度範囲において大きな弾性変形率と小さな塑性変形率を有するパターンの形成が困難になる。ここで、弾性変形率 (%) 及び塑性変形率 (%) は、それぞれ次式により算出される。

弾性変形率の式：  $\left[ \frac{\text{弾性変形量}}{\text{総変形量}} \times 100 \right] (\%)$

25 塑性変形率の式：  $\left[ \frac{\text{塑性変形量 (T2)}}{\text{総変形量 (T1)}} \times 100 \right] (\%)$

(酸性多官能光硬化性化合物 (c))

本アспектにおいては、他のアспектと同様に分子サイズが比較的小さいもの、通常は3,000未満の酸性多官能光硬化性化合物 (c) が用いられる。

- 当該酸性多官能光硬化性化合物 (c) を用いることによって、保護膜の平坦性が向上し、  
5 特に柱状スペーサーを形成する場合にはパターンエッジ形状の精度が向上し、また柱状スペーサーの上面面積 (S2) と下面面積 (S1) との比 (S2/S1) が1以下で且つ0.4以上の良好な順テーパー形状を形成することができる。

本アспектにおいては、第一アспектにおいて述べた式 (9) 又は式 (10) で表される酸性多官能光硬化性化合物 (c1) 又は (c2) を用いることが好ましい。

- 10 第三アспектにおいては、硬化性樹脂組成物中には、酸性多官能光硬化性化合物 (c) を固形分比で、40重量%以上、更に50重量%以上含有することが好ましい。上記範囲内の含有量であれば、塗布適性を悪化することなく、樹脂組成物の硬化時の架橋密度を向上させると共に、アルカリ現像性を向上させることができる。

(3級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) 及びその他の開始剤)

- 15 第三アспектにおいては、他のアспектと同様に3級アミン構造を有する光重合開始剤 (b)、その他の開始剤、及び、増感剤を用いる。

- 本発明に用いられるイミド基含有共重合体に含まれるイミド基は光照射によりラジカルを発生し光二量化反応をする性質を持ち、それ自体が、光重合開始機能を有している。そのため、第三アспектの硬化性樹脂組成物ではイミド基含有共重合体を含むことから、  
20 重合開始剤 (b) の量を少なくすることが可能であり、相対的に架橋性成分の割合を多くできるメリットを有する。本アспектの場合、重合開始剤 (b) は硬化性樹脂組成物中に通常、固形分比で、0.05～5重量%の範囲で配合する。

- 重合開始剤 (b) の含有量が5重量%以内の範囲で、通常は露光部を均一且つ十分に硬化させることができる。開始剤 (b) の含有量が5重量%を超えると、感度が更に高くなるという利点はあるが、マスク開口に対する出来上りの柱状スペーサーのサイズが大き  
25



なる傾向があるため、柱状スペーサーのサイズ制御が困難になる場合がある。一方、開始剤（b）の含有量が0.05重量%未満では光硬化反応が進まず、残膜率、耐熱性、耐薬品性が低下する場合がある。

（（c）成分以外の多官能光硬化性化合物（d））

- 5 第三アスペクトにおいても、他のアスペクトと同様の分子サイズが比較的小さい、通常は分子量3000未満の多官能光硬化性化合物（d）を用いる。

第三アスペクトにおいては、特に、2個以上のエチレン性不飽和結合と共にアルコール性水酸基を有するものを用いることが好ましい。多官能光硬化性化合物（d）がアルコール性水酸基を有する場合には、硬化性樹脂組成物を光硬化させる時に、イミド基含有共重  
10 合体（a）の環状イミド基のアルコール性水酸基含有多官能光硬化性化合物（d）への水素引き抜き効果により、共重合体（a）の環状イミド基及びアルコール性水酸基含有多官能光硬化性化合物の反応性を高めて感度及び硬化性をより向上させることができる。

アルコール性水酸基を有する多官能光硬化性化合物（d）としては、具体的には、2-ヒドロキシ-1-（メタ）アクリロキシ-3-（メタ）アクリロキシプロパン、ペンタエ  
15 リスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エピクロルヒドリン変性1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、  
20 トリグリセロールジ（メタ）アクリレートなどを例示することができる。

第三アスペクトにおいては、多官能光硬化性化合物（d）の含有量は、前記酸性多官能光硬化性化合物（c）と前記多官能光硬化性化合物（d）の含有量の和が、硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常は60重量%以上、好ましくは70重量%以上となるようにすることが好ましい。酸性多官能光硬化性化合物（c）と多官能光硬化性化合物（d）の含  
25 有割合の関係は、塗膜の硬化性及び製版性の調整のし易さから、固形分で、前記酸性多官

能光硬化性化合物 (c) と前記多官能光硬化性化合物 (d) の和に対する前記酸性多官能光硬化性化合物 (c) の重量比  $((c) / \{(c) + (d)\})$  が 0.1 ~ 1 の範囲に入ることが好ましい。

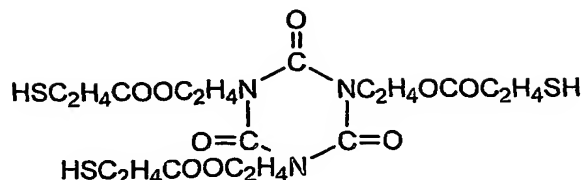
また、前記イミド基含有共重合体 (a1) と、前記酸性多官能光硬化性化合物 (c) と前記多官能光硬化性化合物 (d) の含有割合の関係は、前記光硬化性化合物 (d) を含有しない場合には、前記イミド基含有共重合体 (a1) に対する、前記酸性多官能光硬化性化合物 (c) の固形分重量比  $((a1) / (c))$  を、又は、前記光硬化性化合物 (d) を含有する場合には、前記イミド基含有共重合体 (a1) に対する、前記酸性多官能光硬化性化合物 (c) と前記光硬化性化合物 (d) の和の固形分重量比  $((a1) / \{(c) + (d)\})$  を 0.7 以下にすることが好ましい。

この重量比  $((a1) / (c))$  又は  $((a1) / \{(c) + (d)\})$  を 0.7 以下とすることにより、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となるというメリットがある。

さらに、第三アスペクトの硬化性樹脂組成物には、多官能チオール化合物を添加してもよい。多官能チオール化合物は、分子内にメルカプト基 ( $-SH$ ) を少なくとも 2 個、好ましくは 3 個以上、さらに好ましくは 4 個以上有する化合物であり、イミド基含有共重合体 (a) の環状イミド基がチオール化合物中のメルカプト基の水素を引き抜きラジカルを発生させること等により、硬化性樹脂組成物の光硬化反応性を向上させて、硬化性樹脂組成物の感度及び硬化性を向上させる作用、及び、硬化性樹脂組成物の耐熱変色性を向上させる作用を有する。

多官能チオール化合物として具体的には、エチレングリコールビスチオプロピオネート (EGTP)、ブタンジオールビスチオプロピオネート (BDTP)、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート (TMTP)、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート (PETP)、下記式 (24) で表される THEIC-BMPA

式 (24)



等のメルカプトプロピオン酸誘導体；エチレングリコールビスチオグリコレート（EGTG）、  
 5 ブタンジオールビスチオグリコレート（BDTG）、ヘキサジオールビスチオグリコレート（HDTG）、  
 トリメチロールプロパントリスチオグリコレート（TMTG）、  
 ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート（PETG）等のチオグリコール酸誘導体；  
 1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 2-エタンジチオール、  
 1, 3-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサメチレンジチオール、2, 2'-  
 10 （エチレンジチオ）ジエタンチオール、meso-2, 3-ジメルカプトコハク酸、p-キシレンジチオール、m-キシレンジチオール等のチオール類；ジ（メルカプトエチル）  
 エーテル等のメルカプトエーテル類を例示することができる。

上記例示の中では、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート（PETP）、  
 上記式（24）で表されるTHEIC-BMPA、及び、ペンタエリスリトールテトラキ  
 15 スチオグリコレート（PETG）が好ましい。

多官能チオール化合物は、多量に使用すると保存安定性及び臭気が強く作業衛生上の問題を来たす場合があるため、本発明に係る硬化性樹脂組成物に多官能チオール化合物を添加する場合には、固形分比で、通常0.01～60重量%、好ましくは10～40重量%含有させる。更に多官能光硬化性化合物（d）を配合する場合には、多官能チオール化合物の配合量を少なくしても硬化性樹脂組成物の感度を向上させる効果が得られるため、硬化性樹脂組成物に多官能光硬化性化合物（d）を配合する場合には、多官能チオール化合物を固形分比で、通常0.01～20重量%、好ましくは0.1～10重量%含有させることにより、十分な感度が得られる。

第三アスペクトの硬化性樹脂組成物は、第一アスペクトと同様の方法により調製することができる。

第三アスペクトの硬化性樹脂組成物を何らかの支持体に塗布して塗膜を形成し、当該塗膜に紫外線、電子線等の活性化エネルギー線を照射すると、イミド基含有共重合体 (a 1) の環状イミド基や光硬化性官能基、酸性多官能光硬化性化合物 (c)、及び必要に応じて配合された多官能光硬化性化合物 (d) や多官能チオール化合物が光硬化反応を起こして分子間に架橋結合を形成し、硬化する。この光硬化反応時に、イミド基含有共重合体 (a 1) の環状イミド基は、自ら架橋反応すると共に、必要に応じて多官能チオール化合物中のメルカプト基の水素を引き抜いてラジカルを発生させて感度を向上させる。

特に、イミド基含有共重合体 (a 1) や酸性多官能光硬化性化合物 (c) や多官能光硬化性化合物 (d) がエチレン性不飽和結合のような光ラジカル重合性の官能基を有する場合には、イミド基含有共重合体 (a 1) の環状イミド基とこれらの構成単位又は化合物との間にも架橋結合が形成されるので、硬化後物性の向上に貢献し、弾性変形率、総変形率、硬度、強度耐熱性、及び、密着性等の点で優れた物性が得られやすくなる。硬化した塗膜は、水酸化ナトリウム等のアルカリ現像液により現像することができる。

本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、重合開始剤 (b) の配合割合が高くても、酸性多官能光硬化性化合物 (c) を配合することにより架橋密度とアルカリ可溶性を高くでき、しかも、酸性多官能光硬化性化合物 (c) は多量に配合しても粘度が過度に高くない。従って、硬化性樹脂組成物を支持体上に均一に塗布することができ、露光時には感度が高く、少ない露光量で速やかに硬化し、硬化後の塗膜に硬度、強度、密着性、弾性変形率等の諸点で優れた物性を有し、現像速度、現像後の形状、残渣等のアルカリ現像性にも優れている。

第三アスペクトにおいては、上述した露光感度を評価方法によって決定される最低露光量が  $100 \text{ mJ/cm}^2$  以下、好ましくは  $50 \text{ mJ/cm}^2$  以下、さらに好ましくは  $35 \text{ mJ/cm}^2$  以下、さらに好ましくは  $25 \text{ mJ/cm}^2$  以下であるような非常に高感度の硬化

性樹脂組成物を得ることが可能である。

第三アスペクトの硬化性樹脂組成物は、感度、現像性、硬化性が良好なだけでなく、環状イミド基を導入したことによって室温での弾性が高いため、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネル用基板のセルギャップを維持するための凸状スペーサーを形成するのに適しており、特に凸状スペーサーを形成するのに適しているが、その他にも、TFTアレイ基板の平坦化膜、或いは、半導体デバイス用層間絶縁膜などの広範な分野でネガ型永久膜の形成材料として好適に用いることができる。

第三アスペクトに係る液晶パネル用基板は、透明基板と、当該透明基板上に形成された着色層と共に、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備え、前記の保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

さらに、第三アスペクトに係る液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板及び前記液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記本発明に係る液晶パネル用基板であることを特徴とする。

第三アスペクトにおいては図3及び図4に示すようなカラーフィルター103に代表される液晶パネル基板の着色層、保護層及びスペーサーのうち、少なくとも1つが前述した本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を用いて形成される。

特に、本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を用いて液晶パネル用基板の凸状スペーサーを形成する場合には、室温において2.0 GPaの圧縮荷重に対して弾性変形率〔(弾性変形量／総変形量) × 100〕が60%以上、好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上を示す。

本発明において「室温」とは日常生活で遭遇する環境温度を意味し、その範囲は明確ではないが、少なくとも1℃～35℃の温度範囲を含んでいる。

凸状スペーサーの弾性変形率は、次のような方法によって測定することができる。凸状

スペーサーに荷重を負荷して変形量を測定する装置としては、(株) フィッシャー・イン  
ストルメンツ製フィッシャースコープH-100 (ピッカース圧子(四角錐形状)の頭部  
を研磨して $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ の平面を有する圧子を使用)を用いることができる。

図7は、このような装置を用いて高さTの凸状スペーサーを圧縮し荷重を開放する過程で

- 5 の当該凸状スペーサーの挙動と、総変形量(T1)、塑性変形量(T2)及び弾性変形量  
(T3)相互の関係を示したものである。先ず、カラーフィルター103又は本発明に係  
る他の液晶パネル用基板を室温下に置き、上記装置を用いて凸状スペーサーの上底部に圧  
子を当接させて押し込むことにより、当該凸状スペーサーの高さ方向(膜の厚み方向)へ  
向けて、 $22\text{mPa}/\text{秒}$ の割合で荷重を増やしながら加えていく。圧縮荷重が $2.0\text{GPa}$   
10 aに達したら5秒間保持して、凸状スペーサーの総変形量(T1)を測定する。次に、凸  
状スペーサーに押し付けた圧子を上昇させることにより、 $22\text{mPa}/\text{秒}$ の割合で荷重を  
取り除き、圧縮荷重が0(ゼロ)に戻った時に残存する変形量、すなわち塑性変形量(T  
2)を測定する。そして、総変形量(T1)から塑性変形量(T2)を差し引いて、荷重  
の開放により直ちに復元する変形量、すなわち弾性変形量(T3)を算出する。このよう  
15 にして得られた総変形量(T1)と弾性変形量(T3)の値を、次式：(弾性変形量(T  
3)/総変形量(T1)) $\times 100$ に代入して弾性変形率(%)を求めることができる。

- 凸状スペーサーの室温での弾性変形率が60%未満の場合には、室温下で塑性変形しや  
すくなり、正確且つ均一なセルギャップを保持すると言うスペーサーの機能を十分に果た  
せなくなる。この場合、具体的に例えば、カラーフィルターと液晶駆動側基板とを室温セ  
20 ル圧着法により組み立てる時に圧力ムラを緩和或いは吸収できずにギャップムラを生じや  
すく、或いは、組み立てられた液晶パネルに衝撃や押圧力等の外力が加えられた時に歪ん  
だまま元に戻らなくなりやすく、或いは、室温を含む広い温度範囲において液晶の熱的収  
縮又は膨張に追従できずに気泡が生じやすいといった支障を来す。

- 本発明においては上記凸状スペーサーが室温において $2.0\text{GPa}$ の圧縮荷重に対して  
25 弾性変形率が60%以上であると共に、総変形率 $[(\text{総変形量(T1)}/\text{高さ(T)}) \times$

100) ] が80%以下であることが好ましい。総変形率が80%よりも大きいと、セル圧着時にカラーフィルターと液晶駆動側基板とが接触しやすくなり、カラーフィルター或いは液晶駆動側基板を傷め、その結果、表示ムラを生じる可能性がある。

第三アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を用いる場合には、パターンエッジ形状が良好で、且つ、凸状スペーサーの上面面積 (S2) と下面面積 (S1) との比 (S2/S1) が1以下で且つ0.3以上の良好な順テーパ形状の凸状スペーサーを形成することができる。

本アスペクトの硬化性樹脂組成物を用いて形成した凸状スペーサーは狭いギャップであっても均一に維持できるので、ODF (One Drop Fill) 法が適用可能となる。

10 また、完成した液晶パネルは、高いセルギャップ精度を持つため表示ムラを阻止できる。従って、本アスペクトに係る液晶パネルは、表示ムラを生じにくく、画像品質に優れている。

### 第三アスペクトの実施例 (実施例Cシリーズ)

15

#### (製造例C1) 重合体C1の合成

重合槽中に3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドエチルメタクリレート (THPI-MA) を80重量部、メタクリル酸 (MAA) を20重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル (DMDG) を185重量部、仕込み、攪拌し溶解させた後、2, 2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) を4重量部、添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、85℃で2時間攪拌し、さらに100℃で1時間反応させた。さらに得られた溶液にグリシジルメタクリレート (GMA) を10重量部、トリエチルアミンを0.5重量部、及び、ヒドロキノン0.1重量部、添加し、100℃で5時間攪拌し、目的とする共重合樹脂溶液C1 (固形分35%) を得た。

25 (製造例C2) 重合体C2の合成

重合槽中にメタクリル酸メチル（MMA）を80重量部、メタクリル酸（MAA）を20重量部、ジエチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）を185重量部、仕込み、攪拌し溶解させた後、2,2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）を4重量部、添加し、均一に溶解させた。損後、窒素気流下で、85℃で2時間攪拌し、更に100℃で1時間反応させた。更に得られた溶液にグリシジルメタクリレート（GMA）を10重量部、トリエチルアミンを0.5重量部、及びヒドロキノン（HQ）を0.1重量部、添加し、100℃で5時間攪拌し、更に100℃で1時間反応させた。更に得られた溶液にグリシジルメタクリレート（GMA）を10重量部、トリエチルアミンを0.5重量部、及び、ヒドロキノン（HQ）を0.1重量部、添加し、100℃で5時間攪拌し、目的とする共重合樹脂溶液C2（固形分35%）を得た。

（実施例C1～C2、比較例C1～C3）

実施例C1、比較例C1は、保護層用樹脂組成物として、実施例C2、及び比較例C2、C3は、柱状スパーサー用樹脂組成物として、第C1表に示す割合で、ポリマー、モノマー、添加剤、開始剤、及び溶剤を混合して調製した。

なお、表C1における略号は、以下の意味を示す。

・SR399E：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、日本化薬（株）製

・TO1382：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートの二塩基酸無水物付加物とジペンタエリスリトールヘキサアクリレートからなり、それらを質量比3：7の割合で含む混合物、東亜合成（株）製

・エピコート180S70：オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製

・イルガキュア907：2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパノン-1、チバスペシャリティケミカルズ社製

・イルガキュア369：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-プロパノン-1、チバスペシャリティケミカルズ社製



第 C 1 表

	化合物又は商品名	実施例		比較例		
		C 1	C 2	C 1	C 2	C 3
重合体	製造例 C 1 の重合体 C 1 (固形分35%)	25.7	12.9	25.7	51.4	0
	製造例 C 2 の重合体 C 2 (固形分35%)	0	0	0	0	14.35
光硬化性化合物	S R399E	0	0	15	22.5	36.8
酸性多官能 光硬化性化合物	T O1382	16.5	38.25	0	0	0
エポキシ樹脂	エポコート180S70	3	0	3	0	0
重合開始剤	イルガキア7907	0.75	0	1.5	0	0
	2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4'-トリ フェニル-1,2'-ビスイミダゾール	0.75	0	1.5	0	0
	イルガキア369	0	2.25	0	4.5	2.25
溶剤	ブチレングリコールモノメチルエーテルアセート	53.3	46.6	53.3	21.6	46.6
合 計 (wt%)		100	100	100	100	100
イソ性不飽和結合基濃度 (固形分中) (mmol/g)		—	7.8	—	—	7.8

## &lt;評価&gt;

## 5 (製版性の評価)

第一アスペクトの実施例 A シリーズと同じ手順で、実施例 C 1、C 2 及び比較例 C 1 ~ C 3 で得られた樹脂組成物について製版性を評価した。結果を第 C 2 表に示す。

## (感度の評価)

第一アスペクトの実施例 A シリーズと同じ手順で、実施例 C 2 及び比較例 C 3 について

10 感度を評価した。結果を第 C 2 表に示す。

第 C 2 表

		実施例 C 1	実施例 C 2	
製版性	現像時間	15s	30s	
	残渣	○	○	
	端面残り	○	○	
	密着性	—	○	
感度(最低露光量)		—	30mJ/cm <sup>2</sup>	
		比較例 C 1	比較例 C 2	比較例 C 3
製版性	現像時間	25s	40s	80s
	残渣	△	△	△
	端面残り	△	△	×
	密着性	—	—	○
感度(最低露光量)		—	—	50mJ/cm <sup>2</sup>

— : 評価を行わず

- 5 実施例 C 1 と同量のイミド基含有共重合体 (a 1) を用い、酸性多官能硬化性化合物 (c) を用いずに光硬化性化合物 (d) のみを用いた比較例 C 1 は、本発明の実施例 C 1 に比べて製版性に劣るものであった。

- 酸性官能基を有するイミド基含有共重合体 (a 1) を増量しても、酸性多官能硬化性化合物 (c) を用いずに光硬化性化合物 (d) のみを用いた比較例 C 2 は、本発明の実施例  
10 に比べて製版性に劣るものであった。

イミド基含有共重合体 (a 1) の代わりに、イミド基を含有せず光硬化性官能基を有する共重合体を用いた比較例 C 3 は、組成物の固形分中のエチレン性不飽和結合基濃度が同じ実施例 C 2 と比べて感度が低く、本発明に係る実施例 C 2 の感度が高いことが明らかになった。また、比較例 C 3 は、製版性の点においても実施例に劣るものであった。

- 15 (実施例 C 3 : 液晶パネル用基板の作製)

#### (1) ブラックマトリックスの形成

厚み 1. 1mm のガラス基板 (旭硝子 (株) 製 AL 材) 上に第 C 3 表に示すブラックマトリックス用樹脂組成物をスピンコーターにより塗布し、その後、第一アスペクトの実施例 A 3 と同様の手順で、ブラックマトリックスを形成した。

第 C 3 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
黒顔料	T Mブラック #9550	大日精化工業	14
分散剤	Disperbyk111	ビックケミー	1.2
重合体	V R 6 0	昭和高分子	2.8
光硬化性化合物	S R 3 9 9 E	日本化薬	3.5
添加剤	L - 2 0	総研化学	0.7
重合開始剤 (c)	イルガキュア 9 0 7	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	1.6
その他の 重合開始剤	4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン		0.6
	2,4-ジエチルオキサントン		0.2
溶剤	エチレングリコールモノメチルエーテル		75.4
合 計 (wt%)			100

## (2) 着色層の形成

- 第一アスペクトの実施例 A 3 と同様の手順で、前記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板の上に、第 C 4 表に示す赤色パターン用樹脂組成物、第 C 5 表の緑色パターン用樹脂組成物、及び、第 C 6 表の青色硬化性樹脂組成物を用いて、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) の 3 色からなる着色層を形成した。

第 C 4 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
赤顔料	C. I. ピグメントレッド 177		4.8
黄顔料	C. I. ピグメントイエロー 139		1.2
分散剤	73 スパ - PB821	味の素	3
重合体	製造例 C 1 の重合体 C 1		5
光硬化性化合物	S R 3 9 9 E	日本化薬	4
重合開始剤 (c)	イルガキュア 9 0 7	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス (o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート		78
合 計 (wt%)			100

第 C 5 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
緑顔料	C. I. ピグメントグリーン36		4.2
黄顔料	C. I. ピグメントイエロー138		1.8
分散剤	アジスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例 C 1 の重合体 C 1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
重合開始剤 (c)	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート		78
合 計 (wt%)			100

第 C 6 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	
青顔料	C. I. ピグメントブルー15:6		6
分散剤	アジスパ-PB821	味の素	3
重合体	製造例 C 1 の重合体 C 1		5
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	4
重合開始剤 (c)	イルガキュア907	チバ・スペシャル ティ・ケミカルズ	2.8
	2,2'-ヒス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール	黒金化成	1.2
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテル アセテート		78
合 計 (wt%)			100

## 5 (3) 保護膜の形成

着色層を形成したガラス基板上に、第一アスペクトの実施例 A 3 と同様の手順で、実施例 C 1 の保護層用樹脂組成物を用いて保護膜を形成し、第三アスペクトの液晶パネル用基板に属するカラーフィルターを得た。

## (4) スペーサーの形成

- 10 着色層を形成したガラス基板上に、第一アスペクトの実施例 A 3 と同様の手順で、実施例 C 2 で得られた柱状スペーサー用樹脂組成物を用いて固定スペーサーを形成し、第三ア

スペクトの液晶パネル用基板を得た。

(実施例 C 4 : 液晶パネルの作製)

第一アスペクトの実施例 A 4 と同様の手順で、実施例 C 3 で得られたカラーフィルター  
の固定スペーサーを含む表面にポリイミドよりなる配向膜を形成し、次いで、このカラー  
5 フィルターと、TFT を形成したガラス基板とを接合してセル組みし、TN 液晶を封入し  
て、第三アスペクトの液晶パネルを作製した。

(比較例 C 4 : 液晶パネル用基板の作製)

実施例 C 3 において、実施例 C 1、C 2 の樹脂組成物を用いた代わりに比較例 C 1、C  
2 の樹脂組成物を用いたほかは、実施例 C 3 と同様の手順で液晶パネル用基板を作製した。

10 (比較例 C 5 : 液晶パネルの作製)

実施例 C 4 において、実施例 C 3 の液晶パネル用基板を用いた代わりに比較例 C 4 の液  
晶パネル用基板を用いたほかは、実施例 C 4 と同様の手順で液晶パネルを作製した。

(弾性変形率の評価)

実施例 C 2 及び比較例 C 2 で得られた液晶パネル基板の固定スペーサーに対し、ピッカ  
15 ース圧子 (四角錐形状) を研磨して  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$  の平面を形成した圧子を装着  
した (株) フィッシャー・インスツルメンツ製 フィッシャースコープ H-100 を用いて、  
室温で厚み方向に  $22\text{MPa}/\text{秒}$  の割合で  $2\text{GPa}$  まで荷重をかけ、5 秒間保持した後に、  
厚み方向に  $22\text{MPa}/\text{秒}$  の割合で荷重を取り除いた時の変形量 ( $\mu\text{m}$ ) を測定し、図 7  
に示される総変形量 T1、塑性変形量 T2、弾性変形量 T3 を求め、弾性変形率  $[(T3$   
20  $/T1) \times 100]$  を算出した。結果を第 C 7 表に示す。

第 C 7 表

		実施例 C 3	比較例 C 4
性能 (荷重 : 200mN) (柱径 : $12\mu\text{m}\phi$ )	総変形量 ( $\mu\text{m}$ )	1.7	1.8
	塑性変形量 ( $\mu\text{m}$ )	0.17	0.82
	弾性変形率 (%)	90%	54%

## (テーパー形状の評価)

実施例 C 3 及び比較例 C 4 で得られたスペーサーの形状を SEM 写真から観察した。各スペーサーの側面を撮影した SEM 写真を、図 8、図 9 に示す。更に SEM 写真から上面面積 (S 2) と下面面積 (S 1) を算出し、そのテーパー形状 (S 2 / S 1) を評価した。

5 その結果を、現像時間と併せて第 C 8 表に示す。

第 C 8 表

	実施例 C 3	比較例 C 4
現像時間 (s)	30	40
S2/S1	0.95	1.2

10 実施例 C 3 は、現像性が良く、正確でパターンエッジ形状が良好な順テーパーの凸状スペーサーであったが、実施例に用いた酸性多官能光硬化性化合物 (c) の代わりに、同量の通常用いられる多官能光硬化性化合物のみを用いた比較例 C 4 は、現像性が悪く、逆テーパー形状となり、パターンエッジ形状が劣るものであった。

## (液晶パネル表示ムラ評価)

15 実施例 C 4、比較例 C 5 で得られた液晶パネルを用いて、用いた硬化性樹脂組成物の違いによる表示むらの有無を観察した。

実施例 C 4 は表示ムラがなく、画像品質に優れていた。それに対し、比較例 C 5 は表示ムラの点で実施例 C 4 に劣るものであった。

20 以上説明したように、第三アスペクトにおいては、バインダーポリマーとして上記イミド基含有共重合体 (a 1) を用い、これに酸性多官能光硬化性化合物 (c) を加えるので、アルカリ現像性を低下させることなく多官能光硬化性基により架橋密度を上げることが出来る。更に、本アスペクトに用いられるイミド基含有共重合体 (a 1) に含まれるイミド基は光照射によりラジカルを発生し光二量化反応をする性質を持ち、それ自体が、光重合開始機能を有している。そのため、本ア

スペクトの硬化性樹脂組成物ではイミド基含有共重合体を含むことから、重合開始剤（b）の量を少なくすることが可能であり、相対的に架橋性成分の割合を多くできるメリットを有する。従って、感度、光硬化性、アルカリ現像性の何れの点でも非常に優れる硬化性樹脂組成物が得られる。

- 5 従って、第三アスペクトの硬化性樹脂組成物は、精密で正確で硬化後の諸物性にも優れたパターンを形成することができ、残渣が少ない上、露光感度が非常に高く、短い露光時間で硬化させることが可能であるため、パターン形成の所用時間を短縮化し、カラーフィルター製造ラインの製造速度を向上させることが可能である。

- 10 そして、第三アスペクトの硬化性樹脂組成物は、液晶パネル用基板に用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの着色層を被覆する保護層、及び、液晶パネルのセルギャップを維持するためのスペーサーを形成するためのコーティング材料として適している。上記本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を用いて平坦性の高い保護膜又は正確でパターンエッジ形状が良好な凸状スペーサーを形成することができるので、液晶パネルを組み立てたときに表示ムラを生じさせ難い。

- 15 さらに液晶パネル用基板には、室温下で圧縮荷重に対して塑性変形しにくい十分な硬度と復元性、及び液晶表示装置の使用環境温度域内での液晶収縮及び膨張に追従し得るしなやかさを有するスペーサーを形成できる。

- 20 従って、第三アスペクトに係る液晶パネル用基板と相手側基板とを室温セル圧着法により貼り合わせる場合には、圧カムラを緩和或いは吸収することによって基板全体にわたって荷重を均一化してギャップムラの発生を防止すると共に、圧縮荷重の開放後は、ほぼ完全に元の高さに復元してセルギャップを所定距離に維持できる。

また、完成した液晶パネルは、衝撃や押圧力等の外力が加えられた場合に一時的にゆがんでも、セルギャップは元通りに復元するので、液晶表示装置の表示面積が大きい又はセルギャップが非常に狭い場合でもセルギャップを正確且つ均一に維持することができる。

- 25 さらに、室温を含む広い温度範囲において液晶の熱的収縮又は膨張に追従できるので、気

泡の発生も阻止できる。

従って、第三アスペクトに係る液晶パネルは、表示ムラを生じさせにくく、画像品質に優れている。

## 5 <第四アスペクト>

本発明の第四アスペクトにより提供される硬化性樹脂組成物は、上記した第一アスペクトの硬化性樹脂組成物において、更に、着色剤（e）を含有し、着色パターン形成に用いることを特徴とするものである。

- 10 本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤、着色剤、分散剤等の硬化反応性をもたず且つアルカリ可溶性がない成分を多量に含有しても、酸性多官能光硬化性化合物（c）を配合することにより架橋密度及びアルカリ可溶性を高くできることから、優れた硬化性とアルカリ現像性が得られる。

- 15 第四アスペクトにおいては、着色剤（e）を加えること以外は、第一アスペクトと同様に組成物を調製し、用いることが出来る。以下においては、第一アスペクトと共通する部分は省略し、本アスペクトに特徴ある点について述べることにする。

（着色剤（e））

- 20 第四アスペクトに係る着色パターン用硬化性樹脂組成物には、顔料や染料等の着色剤（e）を含有する。着色剤としては、ブラックマトリックス層、及び着色層のR、G、B等の求める色に合わせて、有機着色剤及び無機着色剤の中からカラーフィルターの加熱プロセスに耐え得る耐熱性があり、且つ、良好に分散し得る微粒子のものを選んで使用することができる。

有機着色剤としては、例えば、染料、有機顔料、天然色素等を用いることができる。また、無機着色剤としては、例えば、無機顔料、体質顔料等を用いることができる。

- 25 有機顔料の具体例としては、カラーインデックス（C.I.；The Society of Dyers and Col



ourists 社発行) においてピグメント (Pigment) に分類されている化合物、すなわち、下記のようなカラーインデックス (C.I.) 番号が付されているものを挙げることができる。C.I.ピグメントイエロー1、C.I.ピグメントイエロー3、C.I.ピグメントイエロー12、C.I.ピグメントイエロー13、C.I.ピグメントイエロー138、C.I.ピグメントイエロー150、  
5 C.I.ピグメントイエロー180、C.I.ピグメントイエロー185等のイエロー系ピグメント；C.I.ピグメントレッド1、C.I.ピグメントレッド2、C.I.ピグメントレッド3、C.I.ピグメントレッド254、C.I.ピグメントレッド177等のレッド系ピグメント；及び、C.I.ピグメントブルー15、C.I.ピグメントブルー15：3、C.I.ピグメントブルー15：4、C.I.ピグメントブルー15：6等のブルー系ピグメント；C.I.ピグメントバイオレット23：  
10 19；C.I.ピグメントグリーン36。

また、前記無機顔料あるいは体質顔料の具体例としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、亜鉛華、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄(III)）、カドミウム赤、群青、紺青、酸化クロム緑、コバルト緑、アンバー、チタンブラック、合成鉄黒、カーボンブラック等を挙げることができる。本発明において色材は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。  
15

着色剤は、十分な着色濃度を得るために、硬化性樹脂組成物中に固形分比で、通常20～80重量%、好ましくは25～60重量%の割合で配合する。本発明の硬化性樹脂組成物は、着色剤を多量に配合しても、酸性多官能光硬化性化合物(c)を配合することにより架橋密度及びアルカリ可溶性を上げることができるので、優れた硬化性とアルカリ現像性が得られる。  
20

(光重合開始剤(b))

第四アスペクトにおいては、3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)、及び必要に応じてその他の光重合開始剤を第一アスペクトと同様に用いることが出来る。

(酸性多官能光硬化性化合物(c))

25 酸性多官能光硬化性化合物(c)も第一アスペクトと同様に、分子サイズが比較的小さ

い、重量平均分子量が通常は3,000未満のものが用いられる。

酸性多官能光硬化性化合物(c)を光硬化性樹脂組成物に配合すると、当該化合物(c)の光重合性基により架橋密度が上がり、当該化合物(c)の酸性基によりアルカリ可溶性が大きくなる。そのため、光硬化性樹脂組成物の着色剤、分散剤、光重合開始剤等の硬化反応性をもたず、且つ、アルカリ可溶性のない成分を増量しても、酸性多官能光硬化性化合物(c)を添加することによって架橋密度及びアルカリ可溶性が上がるので、優れた硬化性とアルカリ現像性が得られる。

酸性多官能光硬化性化合物(c)としては、上述した一般式(9)、(10)で表されるものが好ましい。具体的には、上述した式(12)～(17)で表されるものが挙げられ、中でも式(12)及び式(13)が好ましい。

#### (バインダー)

バインダーとしては、上述した共重合体(a)が第一アスペクトと同様に用いられ、所望により共重合体(a)のバインダー樹脂が付加的に用いられても良い。本アスペクトにおいては、共重合体(a)のなかでも、上述したイミド基含有共重合体(a1)を用いることが好ましい。

第四アスペクトにおいて硬化性樹脂組成物には、共重合体(a)を固形分比で、通常5～25重量%、好ましくは10～20重量%含有させることが好ましい。着色剤量20重量%以上の高濃度着色レジストの場合、共重合体(a)の含有量が25重量%を超えると、塗膜の硬化性が低下し、基板密着性が悪くなる。一方、共重合体(a)の含有量が5重量%未満では、塗膜の製版性が低下し、現像ムラ、残渣の発生などの問題を生じる場合がある。

#### (その他の光硬化性化合物(d))

第四アスペクトにおいては、他のアスペクトと同様に、酸性多官能光硬化性化合物(c)と共に、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物(d)(多官能光硬化性化合物(d))を配合してもよい。

多官能光硬化性化合物(d)を含有する場合に、その含有量は、硬化性樹脂組成物中に

固形分比で通常は27重量%以下、好ましくは20重量%以下とする。酸性多官能光硬化性化合物(c)と多官能光硬化性化合物(d)の含有割合の関係は、塗膜の硬化性及び製版性の調整のし易さから、固形分で、前記酸性多官能光硬化性化合物(c)と前記多官能光硬化性化合物(d)の和に対する前記酸性多官能光硬化性化合物(c)の重量比((c)

5 / [(c) + (d)])が0.1~1の範囲に入ることが好ましい。

また、バインダーである前記共重合体(a)と、前記酸性多官能光硬化性化合物(c)と前記多官能光硬化性化合物(d)の含有割合の関係は、固形分で、前記共重合体(a)と、前記酸性多官能光硬化性化合物(c)と前記多官能光硬化性化合物(d)の和の重量比((a) / [(c) + (d)])が1.5以下であることが好ましい。重量比((a) /

10 [(c) + (d)])を1.5以下とすることにより、形成される塗膜の硬化性が充分となり、更に密着強度、耐熱性等の各種物理強度が適切となるというメリットがある。

#### (分散剤)

第四アスペクトに係る着色パターン用硬化性樹脂組成物には、着色剤(e)が必須成分として配合されるため、着色剤を均一且つ安定して分散させるために、当該硬化性樹脂組

15 成物中に分散剤を配合することが好ましい。分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、シリコーン系、フッ素系等の界面活性剤を使用できる。界面活性剤の中でも、次に例示するような高分子界面活性剤(高分子分散剤)が好ましい。

すなわち、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル

20 類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリエチレングリコールジエステル類；ソルビタン脂肪酸エステル類；脂肪酸変性ポリエステル類；3級アミン変性ポリウレタン類などの高分子界面活性剤が好ましく用いられる。

25 第四アスペクトの硬化性樹脂組成物は、第一アスペクトと同様の方法により調製するこ

とができる。

第四アスペクトの硬化性樹脂組成物は、重合開始剤（b）の配合割合を高くすることができ、しかも、酸性多官能光硬化性化合物（c）を配合することにより架橋密度を高くできることから、硬化性に優れている。すなわち、露光時には感度が高く、少ない露光量で速やかに硬化し、硬化後の塗膜に硬度、強度、密着性等の諸点で優れた物性を付与することが

本アスペクトによれば、このようにして上述の方法により決定される最低露光量が100mJ/cm<sup>2</sup>以下、好ましくは50mJ/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは35mJ/cm<sup>2</sup>以下、さらに好ましくは25mJ/cm<sup>2</sup>以下であるような非常に高感度の硬化性樹脂組成物を得ることが可能である。

また、本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、着色剤及び分散剤を多量に含有しても、酸性多官能光硬化性化合物（c）を配合することによりアルカリ可溶性を高くできることから、着色濃度及びアルカリ現像性に優れている。すなわち、現像時には現像速度が高く、現像後の着色層は、着色濃度が高く、順テーパー形状（上面部の面積S<sub>2</sub>/底面部の面積S<sub>1</sub>で表される面積比が1以下の形状）とすることができるために強度に優れ、パターンエッジが正確であるため精度が高く、また、着色層の周囲は残渣（現像残り）が少ない。

本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターのブラックマトリックス層及び着色層を形成するのに特に適している。

本アスペクトに係るカラーフィルターは、透明基板と、当該透明基板上に設けられた画素とを備え、さらにブラックマトリックス層や保護膜を備えていてもよいカラーフィルターであって、前記画素及び／又は前記ブラックマトリックス層が、前記本発明に係る着色パターン用硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする。

また、本アスペクトに係る液晶パネルは、表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板が前記本発明に係るカラーフィルターであることを特徴とする。

図3及び図4に示すようなカラーフィルター103に代表される液晶パネル基板の画素及びブラックマトリックス層は、本アспектにおいても他のアспектと同様にして形成される。

本発明に係る硬化性樹脂組成物を用いる場合には、高湿度の微細な画素を良好なエッジ

5 形状、テーパー形状で形成することができる。

以上、本アспектのカラーフィルターを通常のカラーフィルターを用いて説明したが、本発明の硬化性樹脂組成物はモノクロのカラーフィルターのような表示側基板にも適用することができる。

このようにして本アспектに係る硬化性樹脂組成物を用いてブラックマトリックス層  
10 及び／又は画素等の着色層を形成したカラーフィルターは、高画質、高精彩のカラーフィルターである。

得られたカラーフィルター103（表示側基板）と、TFTアレイ基板（液晶駆動側基板）を貼り合わせると本アспектの液晶パネルが得られ、これは表示品質に優れる。

#### 15 第四アспектの実施例（実施例Dシリーズ）

##### （製造例D1）重合体D1の合成

重合槽中にベンジルメタクリレートを15.6重量部、スチレンを37.0重量部、アクリル酸を30.5重量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを16.9重量部、ジ  
20 エチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）を200重量部、仕込み、攪拌し溶解させた後、2,2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を0.8重量部、添加し、均一に溶解させた。その後、窒素気流下で、85℃で2時間攪拌し、さらに100℃で1時間反応させた。さらに得られた溶液に2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを16.9重量部、トリエチルアミンを0.5重量部、及び、ハイドロキノン  
25 0.1重量部、添加し、100℃で5時間攪拌し、目的とする重合体D1（固形分37.2%）を得た。

## (実施例 D 1、比較例 D 1) ブラックマトリックス用樹脂組成物の調製

分散液組成物（顔料、分散剤、及び溶剤）にビーズを加え、ペイントシェーカーで 3 時間分散させ、その後ビーズを取り除いた分散液と、クリアレジスト組成物（ポリマー、モノマー、添加剤、開始剤、及び溶剤）とを混合して、第 D 1 表に示す割合の組成物を調製した。

第 D 1 表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	実施例 D 1	比較例 D 1
黒顔料	T Mブラック #9550	大日精化工業	14	14
分散剤	Disperbyk111	ビックケミー	1.2	1.2
重合体	V R 6 0	昭和高分子	2.8	2.8
光硬化性化合物	S R 3 9 9 E	日本化薬		3.5
酸性多官能光硬化性化合物	T O 1 3 8 2	東亜合成	3.5	
添加剤	L - 2 0	総研化学	0.7	0.7
重合開始剤 (b)	イルガキュア 9 0 7	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ	1.6	1.6
その他の	4,4-ジエチルアミノペンゾフェノン		0.6	0.6
重合開始剤	2,4-ジエチルチオキサントン		0.2	0.2
溶剤	エチングリコールモノエチルエーテル		75.4	75.4
合計 (wt%)			100	100

## (実施例 D 2、比較例 D 2) 赤色パターン用樹脂組成物の調製

分散液組成物（顔料、分散剤、及び溶剤）にビーズを加え、ペイントシェーカーで 3 時間分散させ、その後ビーズを取り除いた分散液と、クリアレジスト組成物（ポリマー、モノマー、添加剤、開始剤、及び溶剤）とを混合して、第 D 2 表に示す割合の組成物を調製した。

第D2表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	実施例 D 2	比較例 D 2
赤顔料	C. I. ピグメントレッド 177		4.8	4.8
黄顔料	C. I. ピグメントイエロー 139		1.2	1.2
分散剤	Disperbyk2001	ビックケミー	3	3
重合体	製造例 D 1 の重合体 D 1		5	5
光硬化性化合物	S R 3 9 9 E	日本化薬		4
酸性多官能光硬化性化合物	T O 1 3 8 2	東亜合成	4	
重合開始剤 (b)	イルガキュア 907	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ	2.8	2.8
	2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.2	1.2
溶剤	ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセート		78	78
合計 (wt%)			100	100

## (実施例 D 3、比較例 D 3) 緑色パターン用樹脂組成物の調製

- 分散液組成物 (顔料、分散剤、及び溶剤) にビーズを加え、ペイントシェーカーで 3 時間分散させ、その後ビーズを取り除いた分散液と、クリアレジスト組成物 (ポリマー、モノマー、添加剤、開始剤、及び溶剤) とを混合して、第 D 3 表に示す割合の組成物を調製した。

第D3表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	実施例 D 2	比較例 D 2
緑顔料	C. I. ピグメントグリーン 36		4.2	4.2
黄顔料	C. I. ピグメントイエロー 138		1.8	1.8
分散剤	Disperbyk2001	ビックケミー	3	3
重合体	製造例 D 1 の重合体 D 1		5	5
光硬化性化合物	S R 3 9 9 E	日本化薬		4
酸性多官能光硬化性化合物	T O 1 3 8 2	東亜合成	4	
重合開始剤 (b)	イルガキュア 907	チバ・スペシャルティ・ケミカルズ	2.8	2.8
	2,2'-ビス(4-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.2	1.2
溶剤	ブロビレングリコールモノメチルエーテルアセート		78	78
合計 (wt%)			100	100





第D5表

		実施例D1	実施例D2	実施例D3	実施例D4
製版性	現像時間	20s	15s	15s	15s
	残渣	無し	無し	無し	無し
	端面残り	無し	無し	無し	無し
	密着性	○	○	○	○
		比較例D1	比較例D2	比較例D3	比較例D4
製版性	現像時間	60s	50s	48s	55s
	残渣	有り	無し	無し	無し
	端面残り	有り	有り	有り	有り
	密着性	△	△	△	△

実施例D1～D4は、いずれも現像性が良く、端面残りも無かったが、実施例に用いた酸性多官能光硬化性化合物(c)の代わりに、同量の通常用いられる多官能光硬化性化合物

5 物のみを用いた比較例D1～D4は、いずれも端面残りを生じ、現像性が悪かった。

(実施例D5、比較例D5)

分散液組成物(顔料、分散剤、及び溶剤)にビーズを加え、ペイントシェーカーで3時間分散させ、その後ビーズを取り除いた分散液と、クリアレジスト組成物(ポリマー、モノマー、添加剤、開始剤、及び溶剤)とを混合して、第D6表に示す割合の組成物を調製

10 した。

第D6表

	化合物又は商品名	製造又は販売元	実施例D5	比較例D5
青顔料	C.I.ピグメントブルー15:6		6	6
分散剤	Disperbyk2001	ビツケミー	3	3
重合体	製造例D1の重合体D1 (固形分37%)		4.3	7
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬		4
酸性多官能光硬化性化合物	TO1382	東亜合成	4	
重合開始剤(b)	イルガキュア907	チハ・スベ・シャルティ・ケミカルズ	2.8	1.4
	2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビスイミダゾール	黒金化成	1.9	0.6
溶剤	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート		78	78
合計(wt%)			100	100

## (感度の評価)

第一アスペクトの実施例 A シリーズと同じ手順で、実施例 D 5 及び比較例 D 5 について感度を評価した。更に、実施例 5 及び比較例 5 について、実施例 D 1 と同様に現像性も評価した。結果を第 D 7 表に示す。

5

第 D 7 表

		実施例 D 5
製版性	現像時間	20s
	残渣	無し
	端面残り	無し
	密着性	○
感度 (最低 露光量)		60mJ/cm <sup>2</sup>
		比較例 D 5
製版性	現像時間	35s
	残渣	有り
	端面残り	有り
	密着性	△
感度 (最低 露光量)		100 mJ/cm <sup>2</sup>

3 級アミン構造光重合開始剤 (b) を固形分比で 20% 以上含む実施例 D 5 は、3 級アミン構造光重合開始剤 (b) が固形分比で 10% 以下で、酸性多官能光硬化性化合物 (c) を含まない比較例 D 5 に比べて、感度が向上し、現像性も優れることが明らかになった。

10

## (実施例 D 6 : カラーフィルターの作製)

## (1) ブラックマトリックスの形成

厚み 1.1mm のガラス基板 (旭硝子 (株) 製 AL 材) 上に実施例 D 1 のブラックマトリックス用樹脂組成物をスピコーターにより塗布し、その後、第一アスペクトの実施例 A 3 と同様の手順で、ブラックマトリックスを形成した。

15

## (2) 着色層の形成

前記のようにしてブラックマトリックスを形成した基板上に、第一アスペクトの実施例 A 3 と同様の手順で、実施例 D 2 の赤色パターン用樹脂組成物、実施例 D 3 の緑色パターン用樹脂組成物、及び、実施例 D 4 の青色硬化性樹脂組成物を用いて、赤 (R)、緑 (G)、

青（Ｂ）の３色からなる着色層を形成した。

### （３）保護膜の形成

着色層を形成したガラス基板上に、第一アスペクトの実施例Ａ３と同様の手順で、第Ｄ  
８表に示す保護層用樹脂組成物を用いて保護膜を形成した。

5

第Ｄ８表

	化合物名又は商品名	製造又は販売元	
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	7.1
重合体	製造例Ｄ１の重合体Ｄ１		8.8
エポキシ樹脂	エポコート180 S 70	ジャパンエポキシレジン	9.7
重合開始剤	イルガキュ7907	チバ・スペシャリティケミカルズ	2.4
	2,2'-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ジニトロフェン	黒金化成	2
溶剤	ブチルベンジルグリコールモノメチルエーテルアセテート		70
合計 (wt%)			100

### （４）スペーサーの形成

着色層を形成したガラス基板上に、第一アスペクトの実施例Ａ３と同様の手順で、第Ｄ  
9表に示す柱状スペーサー用樹脂組成物を用いて固定スペーサーを形成し、本発明のカラー  
フィルターを得た。

第Ｄ９表

	化合物名又は商品名	製造又は販売元	
重合体	製造例Ｄ１の重合体Ｄ１		32
光硬化性化合物	SR399E	日本化薬	24
重合開始剤	イルガキュア369	チバ・スペシャリティケミカルズ	4
溶剤	DMDG		40
合計 (wt%)			100

15

### （実施例Ｄ７：液晶パネルの作製）

第一アスペクトの実施例Ａ４と同様の手順で、実施例Ｄ６で得られたカラーフィルターの  
固定スペーサーを含む表面にポリイミドよりなる配向膜を形成し、次いで、このカラー

フィルターと、TFTを形成したガラス基板とを接合してセル組みし、TN液晶を封入して、第四アスペクトの液晶パネルを作製した。

以上説明したように、第四アスペクトの硬化性樹脂組成物は、酸素クエンチャーである3級アミン構造を分子内に有する光重合開始剤（b）を多量に配合し、さらに着色剤及び分散剤を多量に配合しても、酸性多官能光硬化性化合物（c）を配合することによって架橋密度とアルカリ可溶性を高くできることから、硬化性とアルカリ現像性に優れ、露光時には感度が高く、現像時には現像速度が高い。また、着色濃度が高く、順テーパー形状で、精度が高い微細な着色パターンを形成することができ、露出部の残渣も少ない。

そして、本アスペクトの硬化性樹脂組成物は、カラーフィルターを形成するために用いられるのに適しており、特に、カラーフィルターの画素やブラックマトリックス層等の着色層を形成するためのコーティング材料として適している。すなわち、本アスペクトの硬化性樹脂組成物を用いると、高感度により生産性が高く、優れた現像性により正確で寸法安定性に優れた着色パターンを形成することができる。

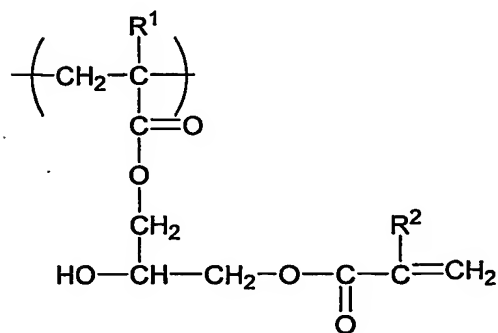
本アスペクトのカラーフィルターは、上記本アスペクトに係る硬化性樹脂組成物を用いて高濃度で且つ良好なエッジ形状、テーパー形状を有するブラックマトリックス層及び／又は着色層が形成されているので、高画質、高精彩のカラーフィルターである。

また、高画質、高精彩の本アスペクトに係るカラーフィルターを用いて形成した本アスペクトに係る液晶パネルは、画像品質に優れている。

## 請求の範囲

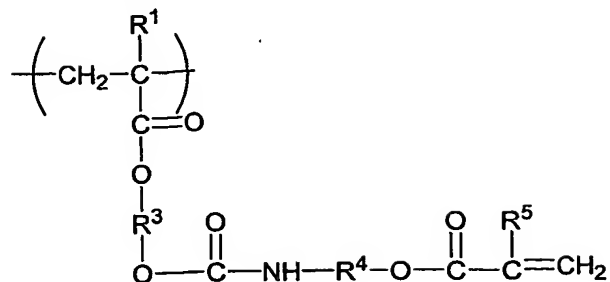
1. 少なくとも、酸性官能基を備えた構成単位と光硬化性官能基を備えた構成単位とが連結した分子構造を有する共重合体（a）と、3級アミン構造を有する光重合開始剤（b）と、1つ以上の酸性官能基と3つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物（c）を含有する、硬化性樹脂組成物。
2. 前記共重合体（a）の前記光硬化性官能基を備えた構成単位が、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
3. 前記共重合体（a）は、前記光硬化性官能基を備えた構成単位として、下記式（1）で表される構成単位及び／又は下記式（2）で表される構成単位を含む、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

式（1）



（式中、R<sup>1</sup>は水素または炭素数1～5のアルキル基を示し、R<sup>2</sup>は水素原子又はメチル基である。）

式(2)



(式中、 $\text{R}^1$ は上記と同じであり、 $\text{R}^3$ は炭素数2乃至4のアルキレン基であり、 $\text{R}^4$ は  
5 アルキレン基である。 $\text{R}^5$ は水素原子又はメチル基である。)

4. 前記共重合体(a)の分子量が3,000~1,000,000である、請求項1  
乃至3いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

10 5. 更に、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物(d)(但し(c)成分  
以外のもの)を含有する、請求項1乃至4いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

6. 固形分で、前記共重合体(a)と、前記光硬化性化合物(c)と前記光硬化性化合  
物(d)の和の重量比((a)/[(c)+(d)])が1.5以下である、請求項5に  
15 記載の硬化性樹脂組成物。

7. 固形分で、前記3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)を10重量%以上含有  
する、請求項1乃至6いずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

20 8. 液晶パネル用基板の製造に用いられる前記請求項1乃至7いずれかに記載の硬化性  
樹脂組成物。

9. 透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよい液晶パネル用基板であって、前記保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、前記請求項 1 乃至 7 いずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものである

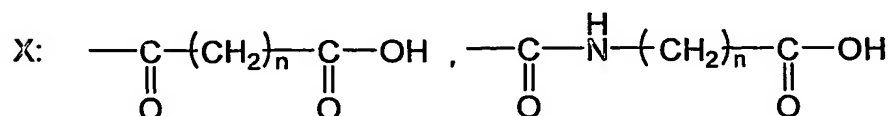
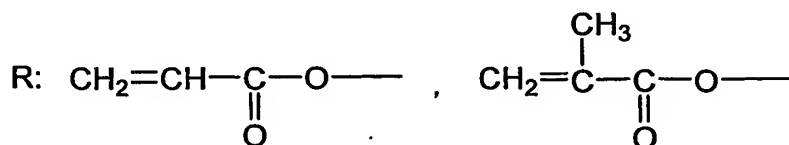
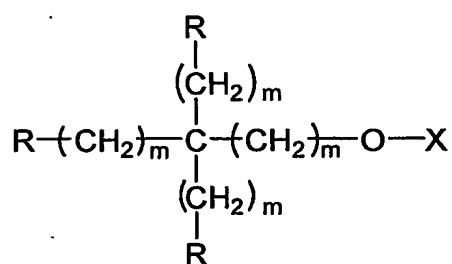
5 ことを特徴とする、液晶パネル用基板。

10. 表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板及び前記液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記請求項 9 に記載の液晶パネル用基板であることを特徴とする、液晶パネル。

10

11. 前記光硬化性化合物化合物 (c) が、下記式 (11) で表される酸性基含有モノマー (c3) であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。

式 (11)



15

(式中の m、n は、それぞれ別個に、1 以上の整数を表す。)

12. 塗膜を形成して当該塗膜に選択的な露光処理、及びアルカリ現像処理を順次施したときに、下面の面積 $S_1$ と上面の面積 $S_2$ との間に $S_2 \leq S_1$ なる関係が成立する凸状パターンを形成することができる請求項11に記載の硬化性樹脂組成物。

5

13. 更に、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物(d) (但し(c)成分以外のもの)を含有する、請求項11又は12に記載の硬化性樹脂組成物。

14. 少なくとも1種類の着色材(e)をさらに含有し、且つ、該着色材(e)に対する前記酸性基含有モノマー(c3)の重量比 $((e)/(c3))$ が、 $0.3 < (e)/(c3) < 0.6$ である請求項11乃至13のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

10

15. 透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層とを備え、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記透明基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備えていてもよく、前記の着色層、保護膜及びスペーサーのうちの少なくとも1つが、前記請求項11乃至14のいずれかに記載の感光性組成物を硬化させて形成したものであるカラーフィルター。

15

16. 基板上の非表示領域に複数のスペーサーを設けてなり、当該スペーサーが前記請求項11乃至14のいずれかに記載の感光性組成物を硬化させて形成したものである液晶パネル用基板。

20

17. 表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板が前記請求項15に記載のカラーフィルターである液晶パネル。

25



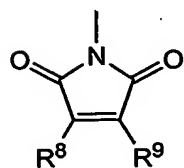
18. 表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記液晶駆動側基板が前記請求項16に記載の液晶パネル用基板である液晶パネル。

5

19. 感光性パターン形成に用いる硬化性樹脂組成物であって、前記共重合体(a)は、前記光硬化性官能基を備えた構成単位として、下記式(19)で表される環状イミド基を備えた構成単位を含むイミド基含有共重合体(a1)であり、感光性パターン形成に用いることを特徴とする、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

10

式(19)



(式中、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、それぞれ独立した炭素数4以下のアルキル基であるか、どちらか一方が水素原子で他方が炭素数4以下のアルキル基であるか、又は、それぞれが一つとなって炭素環を形成する基である。)

15

20

20. 前記イミド基含有共重合体(a1)が、更に、前記環状イミド基以外の光硬化性官能基を備えた構成単位を含有する、請求項19に記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

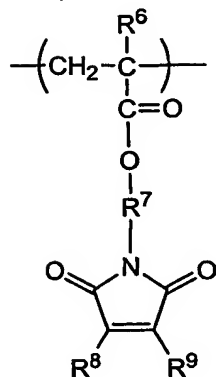
21. 前記イミド基含有共重合体(a1)の構成単位が、環状イミド基以外の光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を有する、請求項19又は20に記載の感光性パター

ン形成用硬化性樹脂組成物。

22. 前記イミド基含有共重合体 (a1) は、環状イミド基を備えた構成単位として下記式 (21) で表される構成単位、及び、酸性官能基を備えた構成単位として下記式 (3)

5 で表される構成単位含む、請求項 19 乃至 21 のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

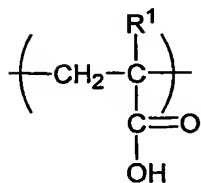
式 (21)



10

(式中、 $\text{R}^6$ は水素又は炭素数 1 乃至 5 のアルキル基であり、 $\text{R}^7$ は炭素数 1 乃至 6 のアルキレン基であり、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は前記と同じである。)

式 (3)



15

(式中、 $\text{R}^1$ は水素又は炭素数 1 乃至 5 のアルキル基を示す。)

23. 前記イミド基含有共重合体 (a1) は、分子内にアルコール性水酸基を有する、請求項 19 乃至 22 のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

24. 硬化後に室温において 2.0 GPa の圧縮荷重に対して弾性変形率〔(弾性変形量／総変形量) × 100〕が 60% 以上を示すことを特徴とする、請求項 19 乃至 23 のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

25. 更に、2 つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物 (d) (但し (c) 成分以外のもの) を含有する、請求項 19 乃至 24 のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

26. 前記光硬化性化合物 (d) (但し (c) 成分以外のもの) が、光硬化性官能基としてエチレン性不飽和結合を 3 個以上有すると共にアルコール性水酸基を有することを特徴とする、請求項 25 に記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

27. 前記光硬化性化合物 (d) (但し (c) 成分以外のもの) を含有しない場合には、前記イミド基含有共重合体 (a1) に対する、前記光硬化性化合物 (c) の固形分重量比 ((a1) / (c)) が、又は、前記光硬化性化合物 (d) を含有する場合には、前記イミド基含有共重合体 (a1) に対する、前記光硬化性化合物 (c) と前記光硬化性化合物 (d) の和の固形分重量比 ((a1) / [(c) + (d)]) が 0.7 以下である、請求項 19 乃至 26 のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

28. 固形分で、前記 3 級アミン構造を有する光重合開始剤 (b) を 0.05 ~ 5 重量% 含有する、請求項 19 乃至 27 のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

29. 液晶パネル用基板の製造に用いられる前記請求項19乃至28のいずれかに記載の感光性パターン形成用硬化性樹脂組成物。

- 5 30. 透明基板と、当該透明基板上に設けられた着色層と共に、さらに当該着色層を被覆する保護膜及び／又は前記基板の非表示領域に設けられたスペーサーを備え、前記保護膜及びスペーサーのうちの少なくともひとつが、前記請求項19乃至29のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、液晶パネル用基板。

10

31. 前記スペーサーが、室温において2.0 GPaの圧縮荷重に対して弾性変形率[(弾性変形量／総変形量) × 100]が60%以上であることを特徴とする、請求項30に記載の液晶パネル用基板。

- 15 32. 表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板及び前記液晶駆動側基板のうち少なくとも一方が前記請求項30又は31に記載の液晶パネル用基板であることを特徴とする、液晶パネル。

- 20 33. 更に、着色剤(e)を含有し、着色パターン形成に用いることを特徴とする、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

34. 更に、2つ以上の光硬化性官能基を有する光硬化性化合物(d)(但し(c)成分以外のもの)を含有する、請求項33に記載の着色パターン形成用硬化性樹脂組成物。

- 25 35. 固形分で、前記光硬化性化合物(c)を3～30重量%含有する請求項33又は

34に記載の着色パターン形成用硬化性樹脂組成物。

36. 固形分で、前記3級アミン構造を有する光重合開始剤(b)を5重量%以上含有する、請求項33乃至35いずれかに記載の着色パターン用硬化性樹脂組成物。

5

37. 前記共重合体(a)の分子量が3,000~1,000,000である、請求項33乃至36いずれかに記載の着色パターン用硬化性樹脂組成物。

38. カラーフィルターの着色パターンの形成に用いられる前記請求項33乃至37いずれかに記載の着色パターン用硬化性樹脂組成物。

10

39. 透明基板と、当該透明基板上に設けられた画素とを備え、さらにブラックマトリックス層を備えていてもよいカラーフィルターであって、前記画素及び／又は前記ブラックマトリックス層が、前記請求項33乃至38いずれかに記載の着色パターン用硬化性樹脂組成物を硬化させて形成したものであることを特徴とする、カラーフィルター。

15

40. 表示側基板と液晶駆動側基板とを対向させ、両者の間に液晶を封入してなる液晶パネルであって、前記表示側基板が前記請求項39に記載のカラーフィルターであることを特徴とする、液晶パネル。

図1

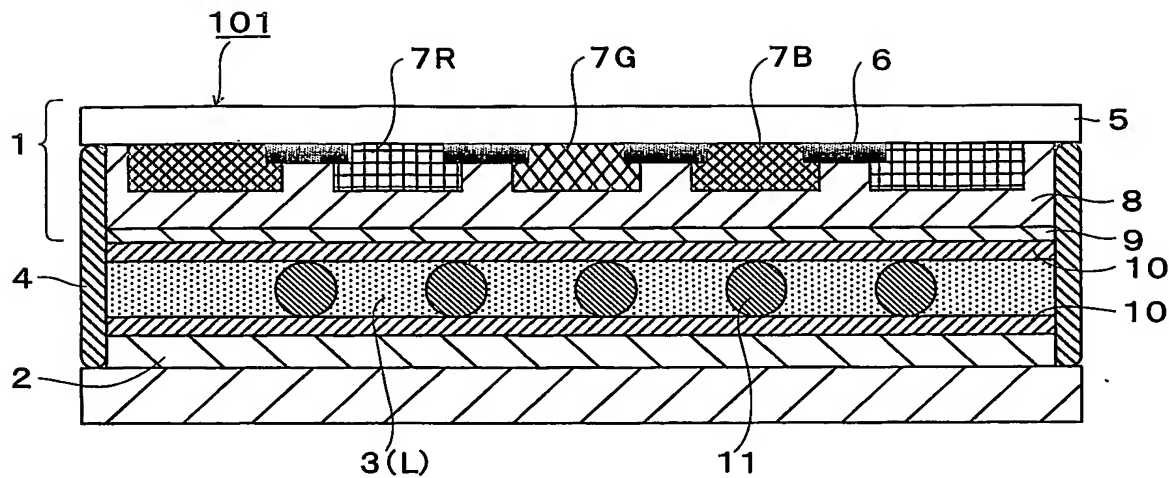


図2

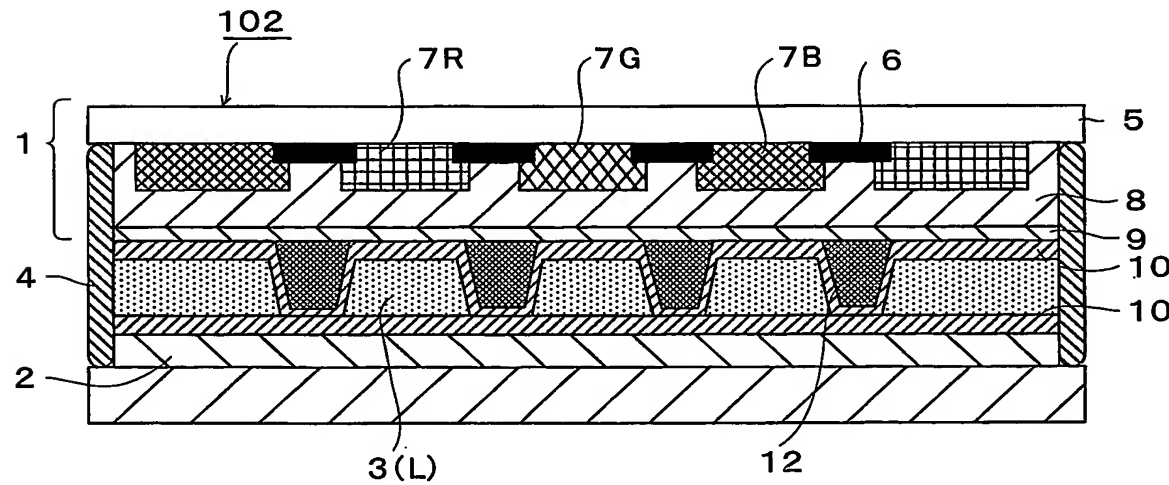


図3

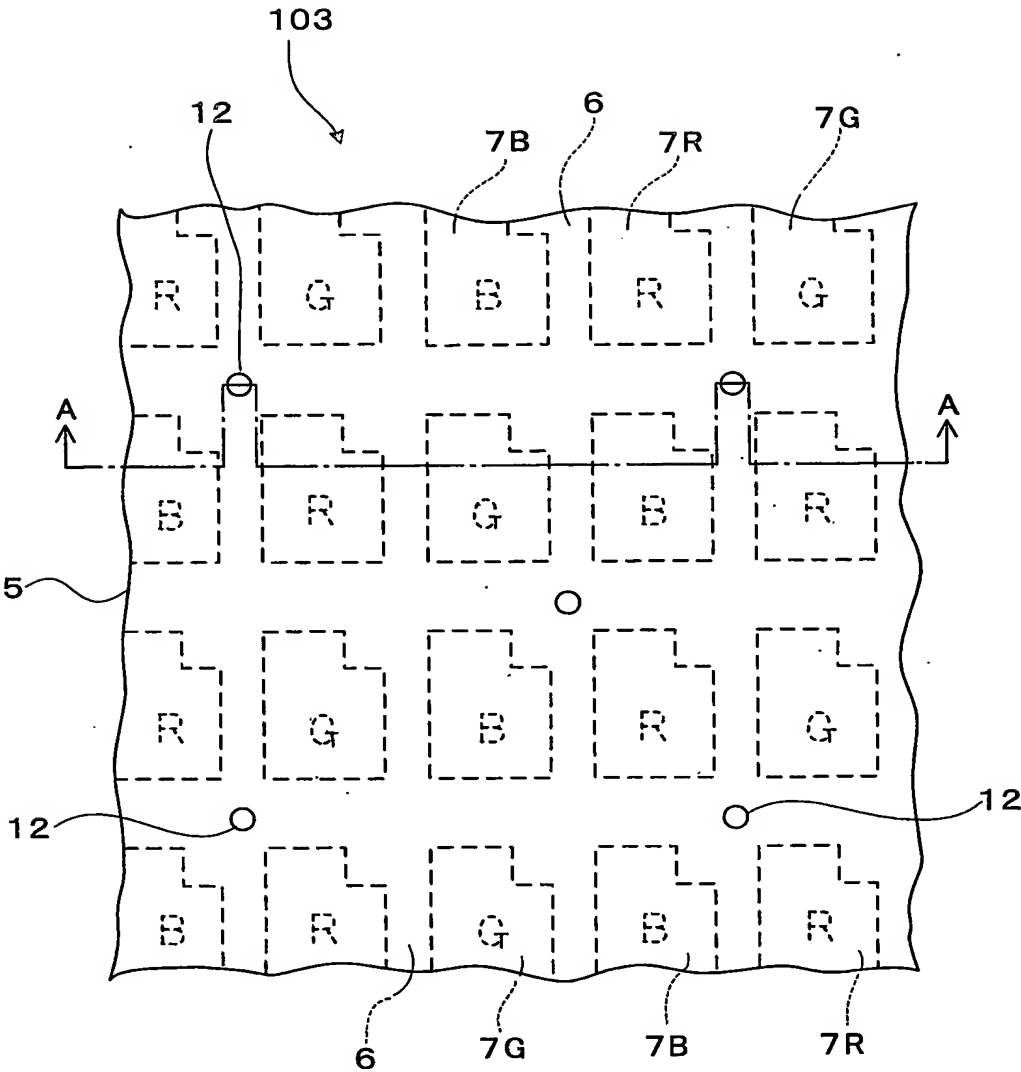
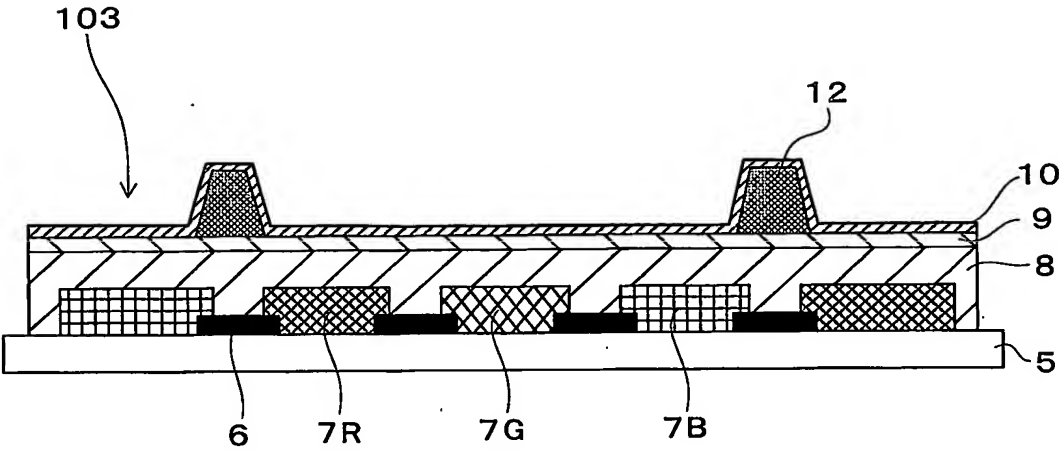


图4

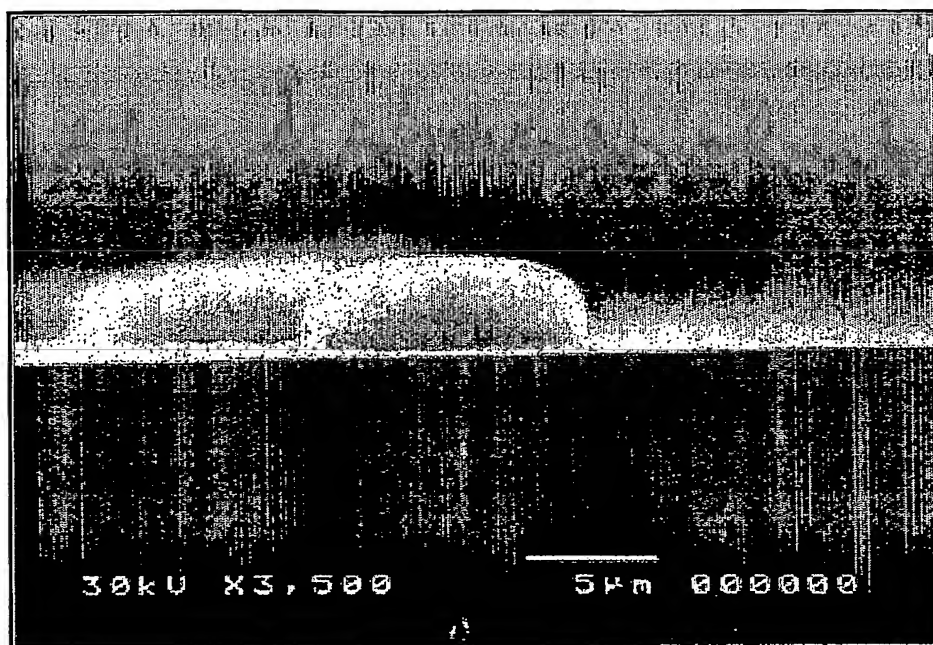




4/8

図5

SEM写真 (実施例A3)



5/8

図6

SEM写真(比較例A4)

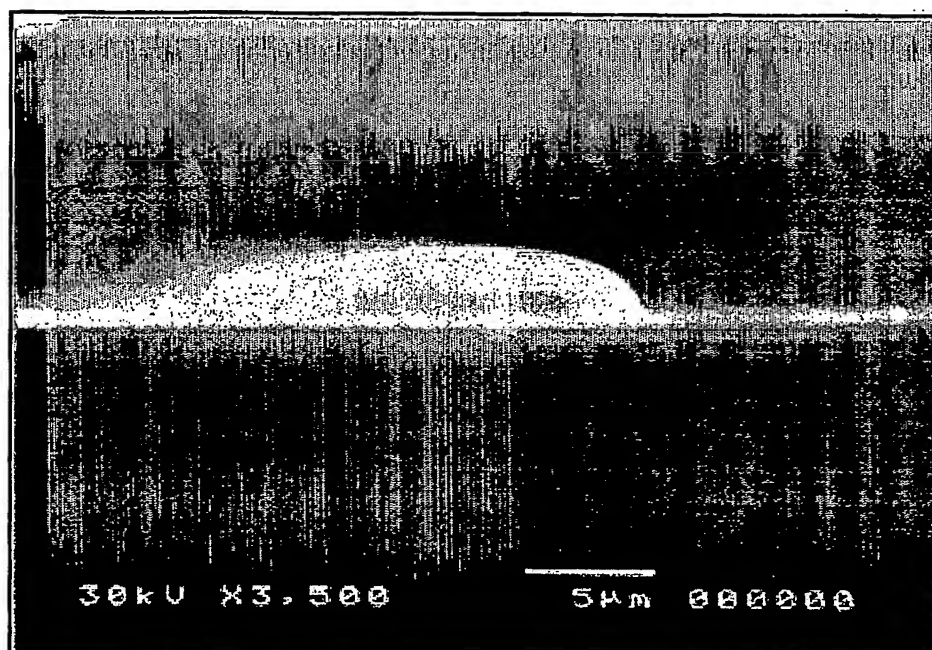
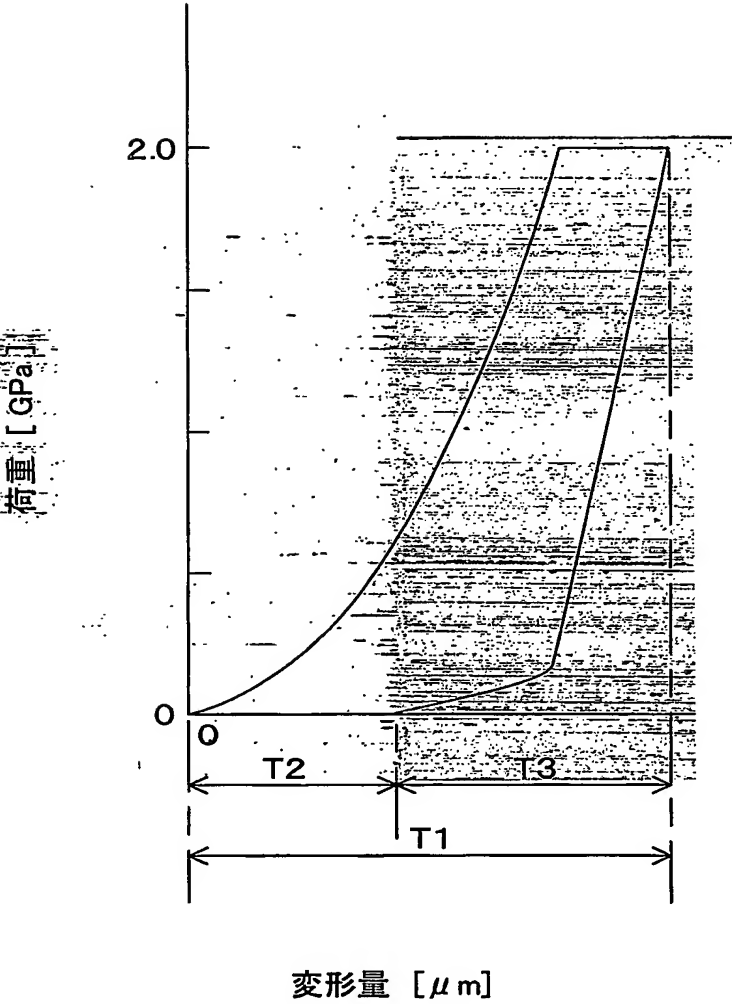


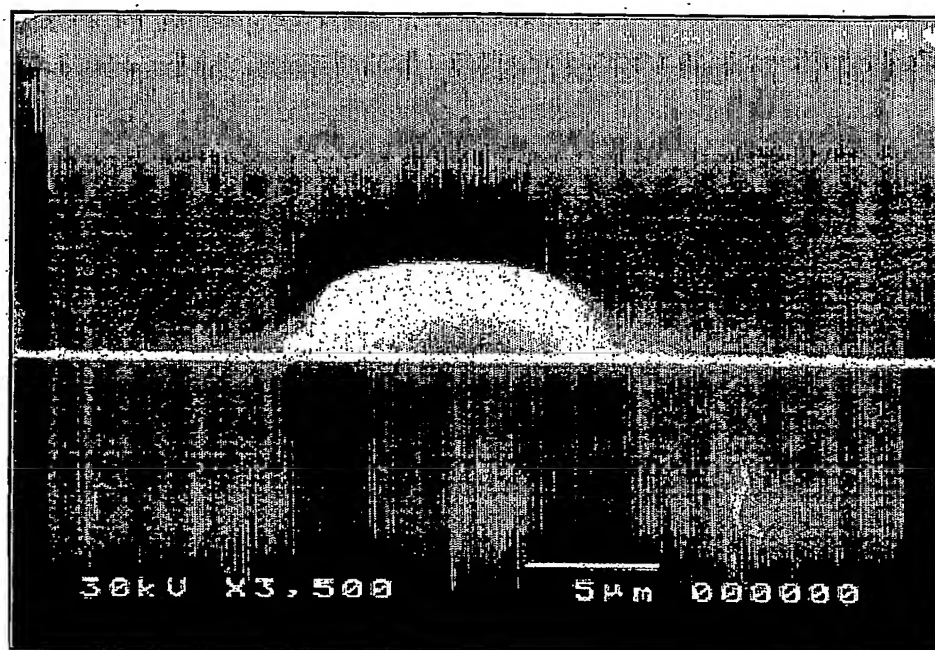
図7



7/8

図8

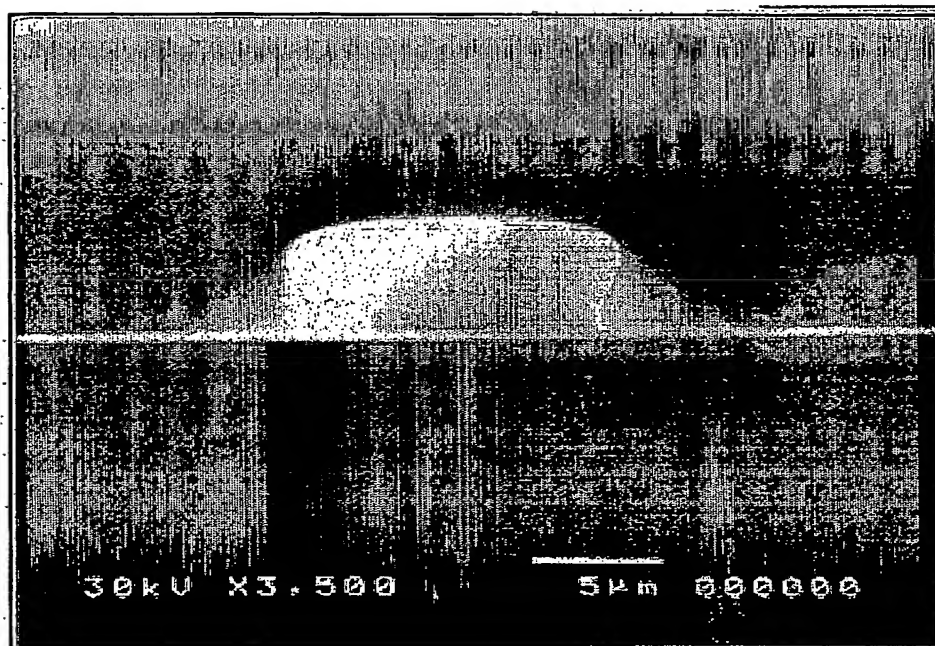
SEM写真 (実施例C3)



8/8

図9

SEM写真(比較例C4)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004001

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/038, G03F7/027, G02B5/20, G02F1/1335

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/004-7/42, G02B5/20, G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-221848 A (Nan'a Soko Kogyo Kohin Yugenkoshi), 21 August, 1998 (21.08.98), Claims; Par. No. [0030] (Family: none)	1, 2, 4-6 8-10
X Y	JP 2003-15288 A (JSR Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claims; Par. Nos. [0012] to [0023], [0027] (Family: none)	1, 2, 4-7 8-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 June, 2004 (28.06.04)Date of mailing of the international search report  
13 July, 2004 (13.07.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004001

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-21839 A (Adams Technology Co., Ltd.), 24 January, 2003 (24.01.03), Claims 1, 5; Par. No. [0027] (Family: none)	1,2,4-10
X	JP 2000-250217 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 14 September, 2000 (14.09.00), Claim 1; Par. Nos. [0033], [0050], [0114] & EP 1035439 A2 & US 6410206 B1	1-10
X Y	JP 2000-298340 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 October, 2000 (24.10.00), Claims; Par. Nos. [0034] to [0057] (Family: none)	1,2,4 3,5-10
X	JP 10-287822 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; Par. Nos. [0031] to [0032], [0034] (Family: none)	1,2,4
Y	JP 10-176014 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 30 June, 1998 (30.06.98), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	3
Y	JP 2002-293837 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 09 October, 2002 (09.10.02), Claims; Par. Nos. [0001], [0124] to [0129] (Family: none)	3-10
Y	JP 2002-341531 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0008], [0039] to [0084] (Family: none)	3-10
Y	JP 2002-341530 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims; Par. Nos. [0008], [0018] to [0019] (Family: none)	3-7
Y	JP 11-172150 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 29 June, 1999 (29.06.99), Claims; Par. Nos. [0008], [0039] to [0084] (Family: none)	3-7

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/004001

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to the groups of inventions according to claims 1 to 10, 11 to 18, 19 to 32, 33 to 40 is the curable resin composition described in claim 1. The search has revealed that the above composition is described in the documents JP 10-221848 A (Nan'a Soko Kogyo Kohin Yugenkoshi), 21 August, 2003 (21.08.03), the scope of claims, [0030], and JP 2003-15288 A (JSR Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), the scope of claims, [0012]-[0023], [0027] (Family: none), and is not novel. As a result, the curable resin composition described in claim 1 falls within the scope of the prior art, and therefore, is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1-10

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/004001

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Accordingly, there is no matter common to all the claims 1 to 40. Since there is no other common matter which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence, no technical relationship in the meaning of PCT Rule 13.1 can be found among those different inventions. Accordingly, it is clear that the inventions belonging to the above groups of inventions do not comply with the requirement of unity of invention.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/038, G03F 7/027, G02B 5/20, G02F 1/1335

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F 7/004-7/42, G02B 5/20, G02F 1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 10-221848 A (南亜塑膠工業股▲ひん▼有限公 司) 1998. 08. 21, 特許請求の範囲, [0030] (ファミリー なし)	1, 2, 4-6 8-10
X Y	J P 2003-15288 A (ジェイエスアール株式会社) 2 003. 01. 15, 特許請求の範囲, [0012]-[0023], [0027] (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 8-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
28. 06. 2004国際調査報告の発送日  
13. 7. 2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
伊藤 裕美

2H 9515

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-21839 A (アダムス テクノロジー カンパ ニー リミテッド) 2003. 01. 24, 特許請求の範囲1, 5, [0 027] (ファミリーなし)	1, 2, 4-10
X	J P 2000-250217 A (大日本印刷株式会社) 2000. 09. 14, 特許請求の範囲1, [0033], [0050], [0114] & EP 1035439 A2 & US 6410206 B1	1-10
X Y	J P 2000-298340 A (三菱化学株式会社) 2000. 10. 24, 特許請求の範囲, [0034]-[0057] (ファミ リーなし)	1, 2, 4 3, 5-10
X	J P 10-287822 A (三菱化学株式会社) 1998. 1 0. 27, 特許請求の範囲, [0031]-[0032], [0034] (ファミリーな し)	1, 2, 4
Y	J P 10-176014 A (ダイセル化学工業株式会社) 1998. 06. 30, 特許請求の範囲, [0022] (ファミリーな し)	3
Y	J P 2002-293837 A (大日本印刷株式会社) 2002. 10. 09, 特許請求の範囲, [0001], [0124]-[0129] (ファミリーなし)	3-10
Y	J P 2002-341531 A (大日本印刷株式会社) 2002. 11. 27, 特許請求の範囲, [0008], [0039]-[0084] (ファミリーなし)	3-10
Y	J P 2002-341530 A (東京応化工業株式会社) 2002. 11. 27, 特許請求の範囲, [0008], [0018]-[0019] (ファミリーなし)	3-7
Y	J P 11-172150 A (大日本印刷株式会社) 1999. 06. 29, 特許請求の範囲, [0008], [0039]-[0084] (ファミリーなし)	3-7

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-10, 11-18, 19-32, 33-40に係る各発明群に共通の事項は、請求の範囲1に記載された硬化性樹脂組成物である。しかしながら、調査の結果、この組成物Xは、文献JP 10-221848 A(南亜塑膠工業股▲ひん▼有限公司)2003.08.21, 特許請求の範囲,[0030], JP 2003-15288 A(ジェイエスアル株式会社)2003.01.15, 特許請求の範囲,[0012]-[0023], [0027](ファミリーなし)等の開示されているから、新規でないことがあきらかとなった。結果として、請求の範囲1に記載された硬化性樹脂組成物は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この共通事項は特別な技術的特徴ではない。それ故、請求の範囲1-40に係る発明全てに共通の事項はない。PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にPCT規則13.1の意味における技術的な関連を見いだすことはできない。よって、各発明群の発明は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

1-10

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。